ZUR KENNTNIS

DES

PINAKOLINNITRIMINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÆT DER UNIVERSITÆT BASEL

VORGELEGT VON

ALBERT OTTO WEIL

AUS

INGENHEIM (RHEINPFALZ).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Strassburg i/E.

Josef Singer, Buchhandlung.

1898.

Meinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Untersuchungen wurden während des Wintersemesters 96/97, des Sommersemesters 97 und des Wintersemesters 97/98 im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Roland Scholl,

auf dessen Anregung diese Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten, innigsten Dank aus für den Beistand, welchen er mir im Laufe der Arbeit im reichsten Masse zu teil werden liess.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0178

I. Theoretischer Teil.

Im Jahre 1883 fand *Franchimont*[1]) in dem durch Einwirkung von reiner Salpetersäure auf Dimethyloxamid entstehenden Dinitrodimethyloxamid

$$\begin{array}{l} CO.N(CH_3)NO_2 \\ | \\ CO.N(CH_3)NO_2 \end{array}$$

den ersten Vertreter einer neuen Klasse stickstoffhaltiger Körper der Nitramine als deren Muttersubstanz das Nitramid $NH_2.NO_2$ betrachtet werden musste, welches von *Franchimont* nicht gefasst werden konnte und erst vor wenigen Jahren von *Thiele* entdeckt worden ist.

Während Dialkylnitramine z. B. das Dimethylnitramid $NO_2.N(CH_3)_2$ bald darauf durch Einwirkung von HNO_3 auf dialkylierte Fettsäureamide unter Ersatz des Säureresters durch die NO_2 Gruppe von demselben Forscher erhalten wurden

$$NH_2.CO.N(CH_3)_2 \xrightarrow{HNO_3} NO_2.N(CH_3)_2$$ [2])

liessen sich die Monoalkylnitramine erst gewinnen

[1]) B. 16, 1869.

[2]) B. 16 2674 etc.

als von *Franchimont* und *Klobbie* in den Nitroalkylurethanen Körper aufgefunden waren, welche bei der Einwirkung von NH_3 sich leicht nach folgender Gleichung

$$CO\begin{matrix}\diagup N(CH_3)NO_2\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} + NHCH_3 . NO_2$$

im Alkylurethan und das Monoalkylnitramid, letzteres in Form eines leicht dissoziirbaren Ammoniumsalzes spalten liessen[1]).

Damit war auch eine neue Methode zur Synthese der dialkylierten Derivate aufgefunden beruhend auf der leichten Einführbarkeit von Alkylresten durch Einwirkung von Kalilauge und Jodalkyl auf die Monoalkylnitramine z. B.

$$CH_3 . NH . NO_2 + KOH + JCH_3 = (CH_3)_2N . NO_2 + H_2O + KJ$$

Solche Alkyle und acylirte Alkylnitramine und Derivate derselben sind im Laufe der folgenden Jahre von *Franchimont* und seinen Mitarbeitern[2a]) in grosser Zahl dargestellt worden; aber es ist *Franchimont* nicht gelungen durch direkte Nitrirung von Säureamiden primäre Nitramine zu erhalten. Die primären Amide liessen sich zwar nitrieren, die entstandenen Nitramine wurden aber stets durch die überschüssige HNO_3 vollständig zersetzt.

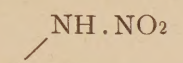
Eine direkte Gewinnung primärer Nitramine ist erst durch Anwendung von Salpeterschwefelsäure in berechneter Menge geglückt.

---

[1]) B. 22 Rf. 295.

[2a]) M. H. van Erp: Rec. trav. chim. Pays. Bas 14, 1.

Auf diesem Wege hat *Jousselin*[1]) das Guanidin nitriert und *Thiele* hat für den entstandenen Körper die Konstitution eines assymetrischen Nitroguanidins



nachgewiesen[2]).

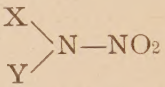
Auf demselben Wege hat etwa in gleicher Zeit *Hinsberg*[3]) das Benzolsulfonitramid erhalten. Namentlich die primären Nitramine der Kohlensäure haben sich nach diesem Verfahren leicht gewinnen lassen[4]) und im Verlauf dieser Arbeiten ist es dann *Thiele* auch gelungen die Muttersubstanz all dieser Körper, das Nitramid durch Eintragen von nitrocarbaminsaurem Kali $NO_2.NH.COOK$ in Eis und H_2SO_4 zu gewinnen oder auf anorganischem Wege durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Imidosulfonsäure $NH(SO_2H)_2$ oder Nitrilosulfonsäure $N(SO_2H)_3$[5]).

Für die aromatischen d. h. für die alphylirten Nitramine die Diazobenzolsäure $C_6H_5NH.NO_2$ und ihre Derivate sind in den letzten Jahren eine ganze Reihe von Darstellungsmethoden durch *Bamberger* aufgefunden worden, die zum Teil, wie die Oxydation von Diazoverbindungen mit Ferricyankalium[6]) oder Kaliumpermanganat)[7], die Zersetzung von Diazo-

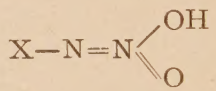
[1]) Bull. de la soc. chim 34, 496.
[2]) A. 270.
[3]) B. 25, 1092.
[4]) A. 288, 267.
[5]) A. 288—276.
[6]) B. 27—2602.
[7]) 28 Ref. 82.

benzolperbromid durch Alkalien auf wesentlich neuen Vorgängen beruhen, zum anderen Teile — Nitrirung von Anilin mit Stickstoffpentoxyd[1]), oder Nitrylchlorid[2]) Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anilinnitrat[3]) sich den oben angeführten für die aliphatischen Nitramine angegebenen Methoden in ihrem wesentlichen Verlaufe anschliessen.

Nach Bildungsweise und Eigenschaften kommt den Nitraminen die Formel:



zu, indessen ist für die primären Nitramine die tautomere Formel



a priori nicht von der Hand zu weisen. Bedenkt man jedoch, dass sich die primären Nitramine durchaus analog den sekundären verhalten, für welche eine andere als die Nitraminformel ausgeschlossen ist, dass ferner *Bamberger* für die Diazobenzolsäure die Formel eines Phenylnitramins sehr wahrscheinlich gemacht hat, so wird man wohl für die primären Verbindungen, die Nitraminformel als die den Thatsachen am besten entsprechende annehmen müssen. In ihren Reaktionen verhalten sich freilich die primären Nitramine als tautomer im Sinne der beiden, angeführten Formeln, was aus vielen Thatsachen er-

---

[1]) B. 27—584.
[2]) B. 27—668.
[3]) B. 28, 399, 535.

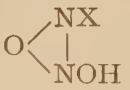
sichtlich ist. So können aus vielen primären Nitraminen zwei isomere Reihen von Estern erhalten werden[1]), aus dem Phenylnitramin z. B. zwei Methylester, denen *Bamberger*[2]) die Formeln

$$C_6H_5N(CH_3)NO_2 \text{ und } C_6H_5N{=}N\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

zuerteilt.

Nicht unerwähnt darf bleiben, dass *Hantzsch* für das Nitramid und die primären Nitramine eine von den oben angeführten Formeln abweichende Ansicht geltend gemacht hat.

Nitramid[3])



primäre Nitramine[4])

Darnach erschien das Nitramid als Raumisomeres der von *Hantzsch* als Antiverbindung aufgefassten untersalpetrigen Säure:

Nitramid

untersalpetrige Säure.

W. Traube[5]) hat vor einigen Jahren durch Einwirkung von Stickoxyd auf Ketone, Acetessigester substituirte und Acetessigester in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat Substanzen erhalten, die als zu einer neuen Klasse von Verbin-

---

[1]) Thiele A. 288; 291; Franchimont Rec. trav. chim. 13—322.

[2]) B. 27—362.

[3]) B. 29. Ref. 940.

[4]) B. 27—1729; B. 29—1685.

[5]) B. 27—1507 u. 3291; B. 28—1783.

dungen gehörend erkannt worden und als Isonitramine bezeichnet worden sind.

Durch diese Namen sollten ihre nahen Beziehungen zu den Nitraminen ausgedrückt werden, da sie wie die letzteren die Gruppe N_2O_2H enthalten; *Traube* hat ursprünglich die folgenden Formeln:

$$RN\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix} \quad \text{u.} \quad RN\begin{matrix}NOH\\ /\\O\end{matrix}$$

nebeneinander benutzt, da beide den beobachteten Thatsachen in gleich guter Weise Rechnung trugen. Später ist er zu der Überzeugung gekommen, dass seine Isonitramine zu derselben Klasse von Körpern gehören, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf substituirte Hydroxylamine von *Behrend*[1]) und später von *Wohl*[2]) und *Bamberger*[3]) dargestellt worden und als Nitrosohydroxylamine angesprochen worden waren.

Damit musste auch für die Isonitramine von den beiden oben angeführten Formeln die erste als die zutreffendere bezeichnet werden.

Damit ist aber die Reihe von Körpern, die zu den Nitraminen in näher verwandschaftlicher Beziehung stehen, nicht erschöpft.

Zu der Klasse der Nitramine gehören nämlich offenbar auch Substanzen, die fast gleichzeitig von *Scholl* und *Born*[4]) *Tiemann*[5]) und von *Angeli* und *Rimini*[6]) durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf gewisse Oxime erhalten worden sind.

---

[1]) A. 236—217. — [2]) B. 27. 1435. — [3]) B. 27. 1553. — [4]) B. 28. 1361. — [5]) B. 28—1079; 29—2807. — [6]) B. 28—1077; 29 Ref. 301, 1106; Chem. Centralb. 1897. II. 490.

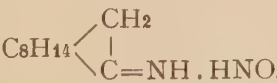
Angeli und *Rimini* untersuchten das Verhalten einiger Oxime der Camphangruppe gegen salpetrige Säure und fanden dabei, dass sie sich nicht unter Abspaltung der Oximgruppe in Ketone verwandelten, sondern es entstanden Körper, die zwei Stickstoffatome enthielten.

Aus Camphenonoxim $C_{10}H_{15}NO$ in Eisessig gelöst entstanden bei Zugabe von concentrirter Natriumnitritlösung violette Öltropfen, die auf Zugabe von Wasser zu prachtvollen Krystallen erstarren vom Schmelzpunkt 47^0 und von der empirischen Formel $C_{10}H_{14}N_2O_2$. Aus Campheroxym $C_{10}H_{16}NO$ bildet sich bei derselben Behandlung ein Körper von der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_2$ und Schmelzpunkt 43^0.

Diese beiden Körper sind in Säuren und Alkalien unlöslich; sie geben die *Liebermann*'sche Reaction[1]), durch concentrirte H_2SO_4 werden sie unter Gasentwickelung zersetzt.

Auch *Tiemann* gewann aus Campheroxym, Aether, $NaNO_2$ und H_2SO_4 den Körper $C_{10}H_{16}N_2O_2$[2]). Er fasste ihn als Camphernitramin

auf, entstanden aus Campheriminnitrat

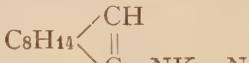


durch Wasserabspaltung.

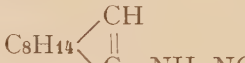
[1]) Mahla u. Tiemann B. 29—2810.

[2]) Aus Fenchonoxim haben Mahla u. Tielmann eine analoge Verbindung gewonnen B. 29—2818, desgl. Angeli u. Rimini aus ersterem, sowie aus Menthonoxim B. 29 Ref. 1109.

Durch wässriges Alkali wird das Camphernitramin nicht angegriffen, mit alkoholischem Kali dagegen gewann *Tiemann* ein Kaliumsalz, das beim Erhitzen explodierte, in kaltem Wasser löslich ist, beim Erwärmen aber dissociiert in KOH und freies Camphernitramin. Durch Kaliumpermanganatlösung wird das Kalisalz schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Camphersäure oxydiert; seine Formel ist somit



woraus *Tiemann* für die freie Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_2$ die Formel aufstellt:



Gestützt haben *Mahla* und *Tiemann* diese Annahme durch Bestimmung der Molekularrefraction der freien Substanz, die auf eine Aethylenbildung hinweist.

Angeli und *Rimini* geben diesem Körper die Formel

nennen ihn Pernitrosocampher, sagen aber über die Gruppe $>C(NO)_2$ nichts bestimmtes aus, ziehen vielmehr zwei Möglichkeiten in Betracht

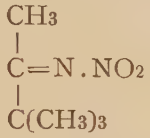
1. $>C:N.O.N:O$ oder

2. $=C<^{NO}_{NO}$

Scholl und *Born*[1]) haben durch Einwirkung

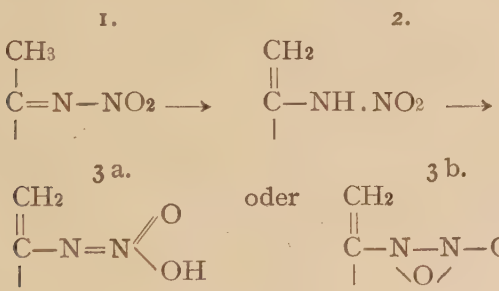
[1]) B. 28—1364.

von Stickstofftetroxyd auf Pinakolinoxim einen Körper erhalten, den sie als Pinakolinnitrimin

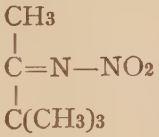


ansprachen, wogegen sich bis jetzt kein Widerspruch erhob.

Auch meine Untersuchungen über das Pinakolinnitramin lassen sich mit dieser Nitriminformel gut in Einklang bringen. Dieses Pinakolinnitrimin ist dadurch von besonderem Interesse geworden, dass sich bei ihm eine Doppelttautomerie gezeigt hat im Sinne des Übergangs folgender Atomgruppen in einander



Dem freien Pinakolinnitrimin muss nach den Ergebnissen meiner Untersuchung zweiffellos die durch seinen Namen wiedergegebene Formulierung 1.

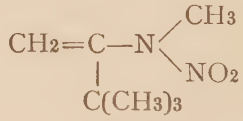


zuerkannt werden. Das geht aus folgenden Thatsachen hervor:

1. Ist das Nitrimin unlöslich in wässriger Natronlauge, was mit der Formulierung 2 oder 3 nicht vereinbar ist. Selbst, wenn in dem freien Nitrimin ein Gemisch der tautomeren Formen vorläge, müsste es in wässrigem Natron, weil dadurch die acide Beimengung gelöst und der Gleichgewichtszustand dadurch immer von Neuem zu Gunsten der erneuten Bildung der aciden Formen gestört würde, allmählich ganz in Lösung gehen. In Form ihrer Metallsalze sind die aciden Formen in der That beständig und können leicht durch Behandeln des Nitrimins mit alkoholischen Alkalien gewonnen werden.

2. Durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Sodalösung und Zusatz von wenig Alkohol tritt innerhalb der giltigen Versuchsdauer keine Oxydation ein. Auch das liesse sich mit der Annahme von Aethylenbindungen nach Formel 2 und 3 nicht vereinbaren.

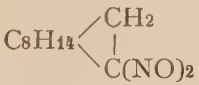
3. Der von mir dargestellte Stickstoffmethylaether des Nitrimins, dem zweifellos die Formel



zukommt, löst sich in Salzsäure verhältnismässig leicht auf, Pinakolinnitrimin dagegen geht selbst in concentrierter Salzsäure erst bei längerem, kräftigem Durchschütteln in Lösung. Es ist daher nicht wahrscheinlich, dass beide Substanzen ähnliche Konstitution haben.

4. Die Beobachtungen, welche *Tiemann* und *Mahla*, sowie *Angeli* und *Rimini* am sogenannten, Camphenylnitramin oder Pernitrosocampher $C_{10}H_{16}N_2O_2$ gemacht haben, sprechen gleichfalls für meine Annahme, obwohl gerade die genannten Forscher ihnen eine andere Deutung geben. *Tiemann* und *Mahla* betrachten die Verbindung als ein Nitramin mit Aethylendoppelbindung, *Angeli* und *Rimini* dagegen als einen Pernitrosocampher mit unbekannter Konstitution der beiden „Nitrosogruppen“

Tiemann u. Mahla



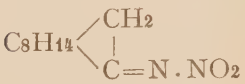
Angeli u. Rimini.

Die Auffassung von *Angeli* und *Rimini* erscheint mir, namentlich nach meinen eigenen Untersuchungen als nicht mehr diskutabel, da sie die Bildung von Metallsalzen und Alkyl-, sowie Acylderivaten nicht zu erklären vermag.

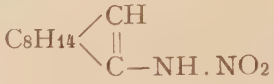
Die Auffassung von *Tiemann* und *Mahla* anderseits steht im Widerspruch damit, dass der Körper in wässrigen Alkalien unlöslich ist und durch Permanganat nicht oxydiert wird, also keine Aethylenbindung enthalten kann. Aus dem mit alkoholischem Kali entstehenden Kaliumsalz haben *Angeli* und *Rimini*[1]) durch Ansäuren zunächst eine im Gegensatz zum freien „Nitramin“ in wässrigen Alkalien lösliche gelbe Substanz vom Schmelzpunkte 57° erhalten, die beim Liegen oder Erwärmen in das weisse „Nitramin“ vom Schmelzpunkte 43° übergeht. Diese

[1]) B. 29 Ref. 301.

interessante Beobachtung ist offenbar so zu erklären, dass in den beiden in einander übergehenden Substanzen die beiden tautomeren Formen



stabil Smp. 43°
unlöslich in wässrigem Alkali



labil. Smp. 57°
löslich in wässrigem Alkali

vorliegen. Der stabilen Form vom Schmelzpunkte 43° muss wegen ihrer Unlöslichkeit in wässrigem Alkali also offenbar die Nitriminformel zugeschrieben werden, woraus sich der Analogieschluss auf das Pinakolinnitrimin von selbst ergiebt.

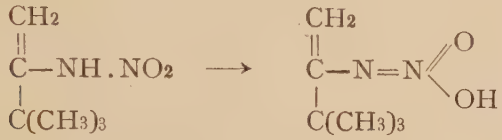
Diese hier für das Camphenylnitramin behauptete Tautomerie findet sich nun auch am Pinakolinnitrimin wieder, wenn man dessen Metallsalze sowie Alkyl- und Acylderivate in die Betrachtung hereinzieht. Die Art der Tautomerie ist durchaus analog derjenigen des Acetons

Aceton.

Pinakolinnitrimin.

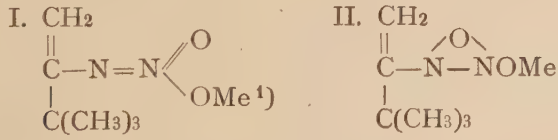
Aber die Erscheinung kompliciert sich beim Pinakolinnitrimin dadurch, dass die tautomere Aethylenform ihrerseits wieder, wie das von den

primären Nitraminen längst bekannt ist, die Erscheinung der Tautomerie zu zeigen und nach folgenden Formeln zu reagieren vermag.



Was nun zunächst die Konstitution der Metallsalze des Pinakolinnitramins betrifft, so kann vom Standpunkte der heutigen Dissociationstheorie und nach den Anschauungen über die Natur der Lösungen darüber folgendes behauptet werden:

Die Metalle und unter diesen wieder die Alkalimetalle besitzen eine noch weit grössere Beweglichkeit und grössere Fähigkeit ihren Platz zu verlassen als der Wasserstoff. Das ergiebt sich aus der Thatsache, dass die Metallsalze schwacher Säuren in Lösung stärker dissociirt sind als die Säuren selbst. Die Metallatome werden daher bei ihrer Einführung in acide Verbindungen sich stets den Platz in der Molekel aussuchen, wohin sie die grösste Affinität treibt. Das werden aber stets die elektronegativsten Elemente sein, in unserem Falle zuerst der Sauerstoff, dann erst der Stickstoff. Die Metallsalze des Pinakolinnitramins werden also sämmtlich nach der allgemeinen Formel I.



[1]) Me bedeutet ein weiteres Metallatom.

konstituiert sein, wobei bemerkt sein möge, dass die Formel II. dieser Forderung gleichfalls Genüge leistet. Indessen scheint mir für ihre Annahme keinerlei Notwendigkeit vorzuliegen.

Bei der Einwirkung von Halogenalkylen oder Säurechloriden auf die verschiedenen Metallsalze tautomer reagierender Substanzen hat man sehr häufig, man kann wohl sagen in der Regel, zwei isomere Reihen von Äthern oder Estern erhalten. Auch hiefür müssen den eben gemachten ganz entsprechende Überlegungen angestellt werden.

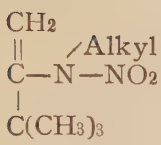
Wird die Einwirkung von Halogenalkyl in einer homogenen Flüssigkeit, also z. B. mit einer alkoholisch oder alkoholisch wässrigen Lösung der Alkalisalze vorgenommen, so werden die Alkylreste freien Lauf und somit freie Wahl haben, denjenigen Platz aufzusuchen, der ihnen am meisten zusagt. Wenn man bedenkt, dass den freien sekundären Nitraminen von den zwei tautomeren Formeln.

$$R.NH.NO_2 \text{ und } R.N{=}N\begin{cases} OH \\ O \end{cases}$$

die erste zugeschrieben werden muss[1]), wenn man ferner bedenkt, dass die Alkyle sich in Bezug auf die Vorliebe für gewisse Plätze dem Wasserstoff anschliessen so kommt man zu dem Schlusse, dass die aus gelösten Alkalisalzen entstehenden Alkaliäther des Pinakolinnitrimins im allgemeinen oder doch vorwiegend Stickstoffäther von der allgemeinen Formel:

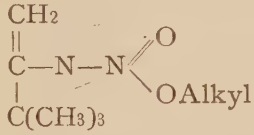
---

[1]) Vergl. Degner u. v. Pechmann B. 30—646.



sein müssen.

Arbeitet man dagegen mit nicht homogenen Gemengen also namentlich mit den in Wasser, Alkohol und Äther unlöslichen Silbersalzen, so werden die Alkyle gewissermassen auf einen „Zwangswechsel“ an die Stellen der aciden Verbindungen getrieben, welche vorher das Metallatom inne hatte; es werden in diesem Falle fast ausschliesslich Sauerstoffäther entstehen von der allgemeinen Formel:

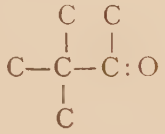


Diese theoretischen Schlussfolgerungen habe ich durch den Versuch in schönster Weise bestätigt gefunden.

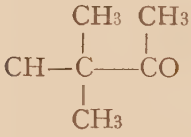
Durch Einwirkung von Jodmethyl auf in Alkohol gelöstes Natriumpinakolinnitrimin entstehtvorwiegend ein fester Methylaether, der durch die Abspaltung von Methylamin als N-Methylaether erkannt wurde; aus Jodmethyl und in Aether suspendiertem Silbersalz, dagegen ein öliger Äther, der durch Spaltung mit Jodwasserstoffsäure Methyljodid lieferte, das Methyl also am Sauerstoff enthalten muss.

Zum Schlusse soll noch hervorgehoben werden, dass der Konstitutionsbeweis für das Pinakolinnitrimin oder vielmehr schon die Thatsache, dass das Pinakolinoxim im Gegensatz zu allen bisher untersuchten

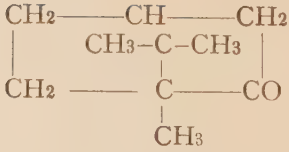
nicht ringförmigen Ketoximen die einzige Oximidoverbindung ist, die sich bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd ganz analog verhält, wie das Campheroxim, nicht ohne Bedeutung ist für die Frage nach der Konstitution des Camphers. Das analoge Verhalten beider Körper muss wohl in einer analogen Konstitution begründet sein. Diese Schlussfolgerung spricht gegen die *Tiemann*'sche und für die *Bredt*'sche Campherformel, da nur diese die im Pinakolin vorhandene Atomgruppierung



aufweist.

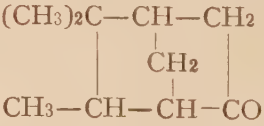


Pinakolin.



Campher.

Nach Bredt



Nach Tiemann.

II. Experimenteller Teil.

A. Darstellung von Pinakolin.

$CH_3COC(CH_3)_3$.

Das Ausgangsprodukt Pinakon $(CH_3)_2COH-COH(CH_3)_2$ wurde nach der von *Thiele*[1]) abgeänderten Vorschrift von *Friedel* aus Aceton, welches sich auf einer Schicht von 30 procentiger Kalilauge befand, durch Reduction mit Natrium dargestellt.

Um aus Pinakon das Pinakolin zu erhalten, wurden eine Reihe von Vorversuchen angestellt, um das ausgiebigste Verfahren zu ermitteln, da sich gezeigt hatte, dass die alte Fittig'sche Vorschrift — Kochen von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure — sehr wenig befriedigende Ausbeuten lieferte[2]). Nachdem ich zunächst festgestellt hatte, dass concentriertes Kali selbst bei längerer Einwirkung bei Siedehitze keine Umlagerung bewirkte, vielmehr, dass Pinakon — abgesehen von schwacher Bräunung —

[1]) B. 27—454.

[2]) Herr C. A. F. Kahlbaum in Berlin teilte Herrn Prof. Scholl freundlichst mit, dass er im Durchschnitt nur 30—32 % von dem angewandten Pinakon an Pinakolin erhalte.

ganz unverändert lässt, wurde nach einem schon von *Herschmann*[1]) zur Umwandlung des Pinakons, des Methyläthylketons in das Pinakolin von der Formel: $C_2H_5-CO-C(CH_3)_2-C_2H_5$ benutzten Verfahren zur Anwendung von concentrierter Schwefelsäure geschritten. Dabei zeigte sich, dass die Reaktionsdauer von grossem Einflusse auf die Ausbeute ist. Das ergab sich aus folgenden Versuchen:

1. 36 gr Pinakonhydrat

$$(CH_3)_2COH-COH(CH_3)_2 + 6H_2O$$

wurden unter guter Eiskühlung in 180 gr concentrierte Schwefelsäure eingetragen, wodurch sich die Flüssigkeit dunkelrot färbte. Nach einiger Zeit zeigte sich eine Krystallmasse, wahrscheinlich Schwefelsäuremonohydrat, die aber bald wieder verschwand. Ich liess unter Eiskühlung das Reaktionsprodukt noch 2 Tage stehen, goss dann die ganze Masse in 360 g Eiswasser, extrahierte die Lösung im Scheidetrichter mit Aether, trocknete mit Chlorcalcium und fraktionierte. Zwischen 0 und 60^0 gingen einige ccm über, die sich als Aether erwiesen. Zwischen 60^0 und 100^0 zeigten sich nur einige Tropfen und von 100 bis 106^0 ging reines Pinakolin über. Die Ausbeute betrug nur $2^1/_2$ gr.

2. 19 gr wasserfreies Pinakon wurden unter guter Kühlung in 95 gr concentrierter Schwefelsäure eingetragen. Das Pinakon löste sich ebenso wie beim vorigen Versuche. Nach zweitägigem Stehen unter guter Kühlung goss ich in 190 gr Eiswasser, extrahierte, wie oben mit Aether, trocknete mit

[1]) Wiener Monatshefte Band XIV.

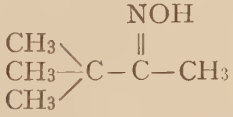
Chlorcalcium und fraktionierte. — Die Fraktionen waren genau wie beim ersten Versuche, nur war die Ausbeute an Pinakolin bedeutend besser nämlich 5 gr.

3. Noch besser wurde die Ausbeute — nämlich 6 gr Pinakolin aus 19 gr Pinakon, — wenn das Reaktionsgemisch von letzterem mit der concentrierten Schwefelsäure statt zwei Tage nur eine Stunde stehen gelassen und im übrigen wie bei Versuch 2 verarbeitet wurde.

4. Liess ich das Pinakon auf die Schwefelsäure kürzere Zeit als eine Stunde einwirken, (nur 10 Minuten), so wurden die Ausbeuten bedeutend geringer; aus 19 gr Pinakon gewann ich so nur 3 gr Pinakolin.

Da die Darstellung des Pinakolins auch nach dem günstigsten Verfahren (Versuch 3) nicht über 32 % vom angewandten Pinakon an Ausbeute lieferte und viel Zeit und Mühe erforderte und da es zu einem verhältnismässig billigen Preise bei Kahlbaum zu beziehen ist, so verzichtete ich später auf dessen Darstellung.

B. Darstellung von Methylpseudobutylacetoxim (Pinakolinoxim)



Die Vorschrift zur Darstellung dieses Körpers rührt von *Janny*[1]) her. Die von mir erhaltene

[1]) Ber. 15. 2780, vergl. auch Scholl u. Born B. 28, 1364.

Ausbeute war etwas grösser als die Menge der angewandten Substanz. Den zur homogenen Mischung des wässrigen, salzsauren Hydroxylamins mit dem Pinakolin angewandten und nach Beendigung der Reaktion aus dem Wasserbade abgetriebenen Alkohol, verdunstete ich in Vacuum und gewann so noch beträchtliche Mengen an Oxim, das sich mit den Alkoholdämpfen verflüchtigt hatte.

Derivate des Oxims.

Da bis jetzt so gut wie keine Derivate des Pinakolins bekannt sind, so lohnte es sich zu seiner besseren Charakterisierung einige derselben darzustellen:

Phenylisocyanatkörper.

Zur Darstellung dieses Körpers benutzte ich 1,6 gr Oxim die ich in 5 gr Benzol löste und mit 1,2 gr Phenylisocyanat versetzte. Schon nach kurzer Zeit erstarrte die Flüssigkeit zu einer festen, weissen Masse, die sich aus Ligroin umkrystallisieren lässt. Der so erhaltene Körper bildet schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 131,5°. In der Kälte kaum, auch in der Hitze schwer löslich in Ligroin, löst sich die Verbindung in den übrigen organischen Solventien ausgenommen Alkohol schon in der Kälte leicht auf, in der Wärme leicht auch in Alkohol.

Von diesem Körper wurden eine Verbrennung und zwei Stickstoffbestimmungen ausgeführt:

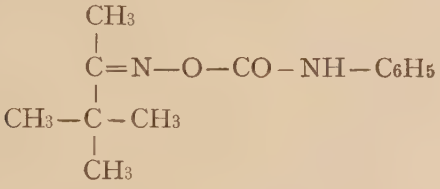
I. 0,102 gr Substanz gaben 0,25 gr CO_2 und 0,0735 gr H_2O.

II. 0,125 gr Substanz gaben 13 ccm feuchten N bei 14° und 763 mm.

III. 0,105 gr Substanz gaben 11 ccm feuchten N bei 14° und 763 mm.

	Gefunden			Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O_2$
	I	II	III	
% C	66,84			66,6
% H	8,0			7,7
% N		12,16	12,37	12,0

Der Körper ist also, wie zu erwarten durch Aneinanderlagerung gleicher Moleküle von Pinakolinoxym und Phenylisocyanat entstanden und hat die Konstitutionsformel:



Beckmann'sche Umlagerung des Pinakolinoxyms.

Nach *Beckmann*[1]) gehen Oxime durch Behandlung mit in Eisessig oder Essiganhydrid gelösten Salzsäuregas oder in ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser behandelt in Säureamide über. Diese Reaktion ist von *Hantzsch*[2]) zu einer Methode der Konfigurationsbestimmung isosterer d. h. raumisomerer Oxime ausgearbeitet worden.

Auch für das Pinakolinoxim kommen zwei Konfigurationsformeln in Betracht, nämlich:

---

[1]) Ber. 20. 2541; 24. 52 u. 4028.

[2]) Ber. 23. 2325 u. 2776.

Die erste Formel mit Nachbarstellung von Methyl und Oximhydroxyl wäre zu bezeichnen als Synmethyltertiärbutylketoxim, die zweite mit räumlicher Entfernung von Methyl und Hydroxyl als Antimethyltertiärbutylketoxim.

Die Frage, welche Formel dem erhaltenen Pinakolinoxim zukomme, konnte durch die *Beckmann*'sche Umlagerung entschieden werden.

Die Oxime nach Formel 1 und 2 mussten bei der Umlagerung übergehen in:

Trimethylessigsäuremethylamid — Acettertiärbutylamid.

Der Versuch hat zu Gunsten der Formel 2 entschieden, woraus hervorgeht, dass das Pinakolinoxim als Antimethyltertiärbutylketoxim aufzufassen ist.

3 gr Oxim wurden in 30 gr absolutem Äther gelöst und allmählich 4,76 gr Phosphorpentachlorid in fein gepulvertem Zustande eingetragen. Nach etwa viertelstündigem Stehen wurde der Aether abdestilliert und unter guter Kühlung mit Wasser versetzt. Durch öfteres Ausäthern gewann ich einen schön krystallisierenden weissen Körper vom Schmelzpunkt 98°.

Die Ausbeute war gering; deshalb setzte ich den Versuch nochmals wie vorher an.

Bei erneuter Darstellung des Umlagerungsproduktes und nach dem Ausäthern der mit Wasser

versetzten Reaktionsmasse neutralisierte ich die wässrige Schicht mit Soda, wobei Chlornatrium und phosphorsaures Natrium ausfielen. Durch Abfiltrieren und wiederholtes Ausäthern des Filtrats bekam ich eine neue Menge Umlagerungsprodukt.

Die wässrige Flüssigkeit machte ich mit Natronlauge stark alkalisch und trieb mit Wasserdämpfen die flüchtige Base in verdünnte Salzsäure über. Die salzsaure Lösung dampfte ich auf dem Wasserbade zur Trockene, kochte mehrmals mit absolutem Alkohol aus, erhielt aber nur Chlorammonium. Auch durch Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit mittelst Salzsäure und Extraktion des Verdampfungsrückstandes durch absoluten Alkohol konnte ich keine andere Base nachweisen.

Wie schon angegeben, hat das *Beckmann*'sche Umlagerungsprodukt den Schmelzpunkt 98°, ist in allen organischen Lösungsmitteln spielend löslich mit Ausnahme von kaltem Ligroin aus dem es auch umkrystallisiert wurde.

Verbrennungen und Stickstoffbestimmungen.

I. 0,1087 gr Substanz gaben 0,248 gr CO_2 und 0,115 gr H_2O.

II. 0,103 gr Substanz gaben 0,235 gr CO_2 und 0,107 gr H_2O.

III. 0,1138 gr Substanz gaben 0,2595 gr CO_2 und 0,120 gr H_2O.

IV. 0,1225 gr Substanz gaben 15,6 ccm feuchten N bei 16° und 764 mm.

V. 0,1145 gr Substanz gaben 14,8 ccm feuchten N bei 16° und 764 mm.

VI. 0,1120 gr Substanz gaben 14,3 gr feuchten N bei 17° und 755 mm.

VII. 0,1105 gr Substanz gaben 13,6 gr feuchten N bei 14° und 762 mm.

VIII. 0,1016 gr Substanz gaben 13,1 gr feuchten N bei 20° und 759 mm.

Gef.:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
%C	62,23	62,22	62,2					
%H	11,7	11,54	11,71					
%N				14.9.	15.	14,71.	14,52.	15,07

Berechnet für: $C_6H_{13}NO$

62,6

11,3

12,3.

Da die Analysen wie oben ersichtlich im Stickstoffbefunde mit der Theorie nicht übereinstimmen, so versuchte ich durch Molekulargewichtsbestimmung im Beckmann'schem Apparate die Grösse des Moleküls zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde die Bestimmung sowohl in Eisessig als auch in Benzol durchgeführt und lieferte gut übereinstimmende Werte.

Lösungsmittel	Substanz	Depression	Molekulargewicht	
			Gefunden	Berechn. für $C_6H_{13}NO$
Eisessig 12,679 gr	0,1427 gr	0,348 gr	124,6	115
Benzol 11,589 „	0,090 „	0,310 „	125	115

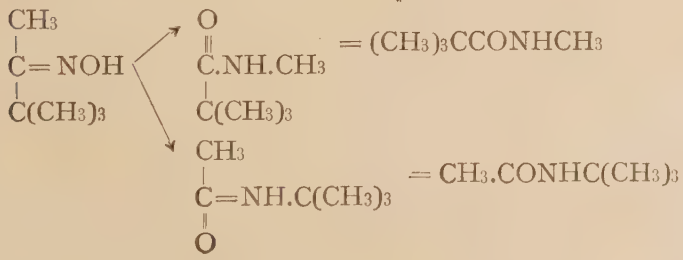
Die gefundenen Werte lassen sich mit der Formel $C_6H_{13}NO$, die dem erwarteten *Beckmann*'sche Umlagerungsprodukte entsprechen, gut vereinbaren.

Eine andere brauchbare Formel die zugleich mit dem gefundenen Molekulargewicht übereinstimmte, lässt sich aus den gefundenen Analysenzahlen gar nicht berechnen. Es scheint demnach, dass der gefundene Körper wirklich das Umlagerungsprodukt ist; die Stickstoffanalysen müssen bis zur Wiederholung des Versuches mit einem Fragezeichen versehen werden.

Es lag noch die Vermutung nahe, der Körper könne vielleicht Chlor oder Phosphor enthalten. Durch Glühen der Substanz mit gebranntem Kalk konnte aber kein Chlor nachgewiesen werden.

Um auf Phosphorsäure zu prüfen erhitzte ich 0,1053 gr Substanz mit $1^1/_2$ ccm Salpetersäure 6 Stunden im Brombenrohr auf 250^0. Bei Zugabe von Magnesiumgemisch trat keine Fällung ein. Phosphorsäure ist somit völlig ausgeschlossen.

Es muss also angenommen werden, dass dem Körper in der That die Formel $C_6H_{13}NO$ zukommt. Falls sich die zu seiner Bildung führende Reaktion als normale *Beckmann*'sche Umlagerung darstellt, konnte er im Sinne zweier verschiedener Formeln zusammengesetzt sein; je nachdem das Methyl oder das Tertiärbuthyl im Pinakolinoxym als Austausch gegen das Oximhydroxyl von Kohlenstoff an den Stickstoff gewandert war.



Im ersten Fall würden sich Trimethylessigsäuremethylamid, in zweiter Essigsäuretertiärbutylamid gebildet haben.

Eigenschaften und Konstitution des Beckmann'schen Umlagerungsproduktes.

Um zunächst zu prüfen, ob das erhaltene Produkt von Schm. 98° in die Klasse der Oxime oder wie erwartet in die der Säureamide gehört, wurden folgende Versuche angestellt:

Erhitzt man das Umlagerungsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit im Reagensrohre und macht dann mit Natronlauge alkalisch, so fällt bei Zugabe von Sublimatlösung gelbes Quecksilberoxyd aus, während ein Oxim bei derselben Behandlung schwarzes Quecksilberoxydul, entstanden durch die Wirkung des aus dem Oxim abgespaltenen Hydroxylamins, hätte liefern müssen.

a) Salzsaures Salz.

0,2 gr Substanz, löste ich in 25 gr absolutem Aether und leitete so lange trockenes Salzsäuregas ein, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Schon ein geringer Überschuss von Salzsäure löst das Salz auf, weshalb ich den Körper rasch absaugte, mit Aether nachwusch und die Krystalle mit einem Wägegläschen in einem Exikator mit Schwefelsäure und festem Kali brachte. Mit dem auf konstantes Gewicht gebrachten, sehr hygroskopischen Körper machte ich eine Chlorbestimmung.

0,176 gr Substanz gaben 0,1638 gr AgCl

Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}NOHCl$
% Ag 23,02	23,43.

Diese Bestimmung spricht von neuem für die Formel $C_6H_{13}NO$ des Umlagerungsproduktes.

b) Spaltung des Umlagerungsproduktes $C_6H_{13}NO$ durch verdünnte Schwefelsäure.

Wie schon erwähnt kommen für das Umlagerungsprodukt aus Pinakolinoxim zwei verschiedene Konstitutionsformeln in Betracht:

1. $(CH_3)_3.C.CONH.CH_3$ und
2. $CH_3.CONHC(CH_3)_3$.

Diese müssten bei der Hydrolyse verschiedene Spaltprodukte liefern, die erste Trimethylessigsäure und Meth lamin, die zweite Essigsäure und Tertiärbuthylamin.

2 gr Umlagerungsprodukt wurden in 50 ccm 33%tiger Schwefelsäure gelöst und 4 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Den sauren Teil des Spaltungsproduktes destillierte ich mittelst Wasserdämpfen solange über, bis alle flüchtigen sauren Bestandteile übergegangen waren. Die rückständige Flüssigkeit machte ich mit Natronlauge stark alkalisch und trieb die Base ebenfalls mit Wasserdämpfen in verdünnte Salzsäure über. Die salzsaure Lösung dampfte ich auf dem Wasserbade zur Trockene, wobei ein weisses Salz zurücklieb. Dieses gab mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das ich unter dem Mikroskop als gelbe Oktaeder des Ammoniumplatinchlorids erkannte.

Ich versuchte, ob vielleicht durch weitere fraktionierte Auskrystallisation aus der Mutterlauge ein anderes Platindoppelsalz zu erhalten wäre als Platinsalmiak. Auch die letzte Krystallisation bestand aber nur aus Oktaedern von Platinsalmiak und eine Platinbestimmung derselben ergab:

0,107 gr Substanz gaben 0,047 gr Pt.

Gefunden	Ber. für $(NH_4)_2PtCl_6$
% Pt. = 43,92	43,79

Die oben genannte flüchtige Säure machte ich mit Natronlauge gerade neutral und dampfte ebenfalls zur Trockene ein. Zurück blieb ein festes weisses Natriumsalz 1,4 gr. Dasselbe gab mit Eisenchlorid rotbraune Lösung und beim Kochen eine braune Fällung von Eisenoxydhydrat. Mit Alkohol und concentrierter Schwefelsäure trat deutlich der Geruch von Essigester auf und mit arseniger Säure erhitzt entstand Cacodyl.

Diese drei Reaktionen beweisen, dass die entstandene Säure Essigsäure ist und Trimethylessigsäure nicht vorliegen konnte, zumal mit Zinksulfat kein Niederschlag des schwer löslichen Trimethylessigsauren Zinkes entstand. Um noch jeden Zweifel zu beseitigen, verwandelte ich das Natriumsalz der Säure in das Silbersalz und bestimmte den Silbergehalt. 0,7 gr Natriumsalz wurden zu diesem Zwecke in 50 ccm Wasser gelöst und mit 1,5 gr Silbernitrat versetzt. Dadurch entstand ein weisser Niederschlag, der sich beim Erhitzen wieder löste. Die Flüssigkeit wurde, um sie von unreinen Teilen zu befreien, filtriert und im Dunkeln erkalten gelassen. Das auskrystallisierte Silbersalz wurde dann abfiltriert, mit

kaltem Wasser nachgewaschen, im Exsikkator im Dunkeln getrocknet und das Silber bestimmt.

0,1641 gr Substanz gaben erhitzt 0,105 gr Ag.

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
% Ag 64,63	64,66

Diese Spaltungsprodukte, Ammoniak und Essigsäure beweisen, dass dem Umlagerungsprodukte des Pinakolinoxims die zweite der oben genannten Formeln zukommen muss, dass es also Acettertiärbutylamid $CH_3.CO.NC(CH_3)_3$ ist. Dass an Stelle des zu erwartenden Tertiärbutylamins nur Ammoniak erhalten wurde, kann nicht Wunder nehmen, da bekanntlich bei der *Beckmann*'schen Umlagerung an Stelle der erwarteten basischen Spaltungsprodukte sehr häufig Ammoniak auftritt[1]).

Auffallend und schwer vereinbar erschien mir anfänglich mit obiger Formel die Flüchtigkeit dieses Körpers mit Wasserdämpfen zu sein. Ich habe aber später in der Litteratur gefunden, dass diese Eigenschaft vielen Säureamiden zukommt, auch compliciert gebauten, so z. B. dem Isopropylamid der Isobuttersäure[2]).

Einwirkung von Essiganhydrid auf Pinakolinoxim.

Zur Darstellung dieses Körpers benutzte ich 5 gr Oxim, übergoss sie mit 25 gr Essigsäureanhydrid und dunstete im Vacuum ab. Nach etwa 4 Wochen war der Geruch nach Essigsäureanhydrid verschwunden und zurück blieb ein dickes gelblich

[1]) Beckmann, B. 20. 2580 vergl. Hantzsch B. 24. 4018.
[2]) V. Meyer u. Warrington B. 20. 502.

gefärbtes Öl. Von diesem machte ich eine Analyse, die aber keine befriedigende Werte ergab. Deshalb destillierte ich es im Ölbade, wobei es zwischen 208 und 210° überging. Als auch davon die Analyse keine mit der Theorie übereinstimmenden Werte ergab, fraktionierte ich im Vacuum.

Vacuumdestillation.

Fraction	I.	II.
Siedepunkt	68—83°	83—84°
Badtemperatur	0—100°	110—120°
Barometer	10 mm.	10 mm.
Gewicht	0,1 gr	5 gr.

Verbrennung[1])

I. 0,1 gr Substanz gaben 0,214 gr CO_2 und 0,082 gr H_2O.

II. 0,1457 gr Substanz gaben 0,312 gr CO_2 und 0,111 gr H_2O.

III. 0,0855 gr Substanz gaben bei 18° und 770 mm 9 ccm feuchten N.

IV. 0,0994 gr Substanz gaben bei 18° und 770 mm 10 ccm feuchten N.

V. 0,161 gr Substanz gaben 0,35 gr CO_2 und 0,1315 gr H_2O.

	Gefunden					Ber. für $C_8H_{15}NO_2$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
% C	58,5	58,41			59,03	61,14
% H	9,1	8,5			9,07	9,55
% N			12,3	11,8		8,93

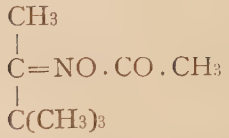
[1]) Analyse I, II, III u. IV wurden vor, V nach dem Fraktionieren des Körpers im Vacuum ausgeführt.

Da die Analyse auch der im Vacuum fraktionierten Substanz mit der Theorie nicht übereinstimmte, so versuchte ich durch Spaltung den Körper zu charakterisieren.

1 gr Acetylkörper wurde mit einer Lösung von 1,1 gr Kali in Alkohol versetzt, etwas Wasser hinzugegeben und etwa 1 1/2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abgetrieben und um überschüssiges Kali zu binden, Kohlensäure eingeleitet.

Es hatte sich Pinakolinoxim ausgeschieden, da es in kaltem Wasser unlöslich ist und konnte durch Abfiltrieren getrennt werden. Nachweisen liess es sich durch Schmelzpunktbestimmung und seinen Geruch. Um auch jede Spur von Oxim zu entfernen, ätherte ich die wässrige Flüssigkeit einige Male aus, säuerte sie dann mit verdünnter Schwefelsäure an, um die abgespaltene Essigsäure in Freiheit zu setzen. Durch Übertreiben mittelst Wasserdämpfen und Neutralisation des Destillates mittelst verdünnter Natronlauge und Eindampfen zur Trockene gewann ich ein Natriumsalz, das mit Eisenchlorid eine rotbraune Lösung, beim Kochen aber einen rotbraunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat erzeugte. Mit Alkohol und Schwefelsäure entstand beim Erwärmen Essigester am Geruche wahrnehmbar und mit arseniger Säure beim Erhitzen Kakodyl.

Durch diese Spaltung des Körpers in Pinakolinoxym und Essigsäure ist bewiesen, was sich aus der Analyse nicht mit genügender Sicherheit ergab, dass er als Acethylpinakolinoxim



aufgefasst werden muss. Wahrscheinlich ist die Verbindung nicht ganz rein und auch durch Destillation von flüchtigen Beimengungen nicht zu befreien.

B. Darstellung des Pinakolinnitrimins

$CH_3C(N.NO_2).C(CH_3)_3$.

Das Nitrimin wurde zunächst von *Scholl* und *Born*[1]) durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Pinakolinoxim in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, Waschen mit Natronlauge, Abdunsten des Äthers, Übertreiben des Rohöls mit Wasserdämpfen und Fraktionieren des öligen Destillates unter vermindertem Drucke dargestellt. Hiebei zeigte sich, dass selbst in dem durch Vacuumdestillation gereinigten Produkte immer etwas unverändertes Oxim vorhanden war. Eine bessere Ausbeute wurde von mir dadurch erzielt, dass 1. die Menge des Stickstofftetroxydes beträchtlich grösser als nach den genannten Autoren, nämlich gleich derjenigen des Oxims genommen wurde und 2. dass die Destillation des Rohöles mit Wasserdämpfen unterblieb; denn durch diese Destillation wurde das Pinakolinnitrimin z. T. zersetzt. Ferner fand ich, dass die Einwirkungszeit des Stickstofftetroxydes auf das Oxim beträchtlich grösser gewählt werden

[1]) B. 28. 1364.

musste als nach der alten Vorschrift. Während die Versuchszeit dort nur 3 Stunden betrug, liess ich die Reaktion 18 Stunden lang vor sich gehen.

Die angegebenen Proben auf das Ende der Reaktion — nicht mehr Eintreten einer Fällung von salzsaurem Pinakolinoxim beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Probe der ätherischen Lösung — erwies sich mir nicht zuverlässig, da auch in Fällen wo die Probe positiv ausgefallen war, sich in dem destillierten Nitrimin noch unverändertes Oxim vorfand. Salzsaures Pinakolinoxim ist eben in salzsäurehaltigem Äther offenbar etwas löslich. Demnach muss folgende Vorschrift zur Darstellung des Körpers als die zweckmässigere empfohlen werden:

50 gr Oxim wurden in 500 gr Äther gelöst und mit 50 gr N_2O_4 versetzt. Nach 18 stündigem Stehen des Reaktionsproduktes in kaltem Wasser wurde die Ätherlösung von etwas Ammoniumnitrat durch Filtrieren getrennt und mit verdünnter Natronlauge mehrmals ausgeschüttelt, wodurch ihre blaue Farbe erst recht hervortrat. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein blaugefärbtes Öl zurück. Dasselbe wurde im Vacuum fraktioniert.

100 gr Pinakolin lieferten nach dieser Methode 35 bis 40 gr reines Pinakolinnitrimin gegen 25 bis 27 gr nach der alten Vorschrift.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass ich bei der Vacuumdestillation des Nitrimins in den höchsten bei 101—103° (Bad 125—135° Barometer 34 mm) übergehenden Anteilen einen festen Körper vom Schmelzpunkte 173—174° aufgefunden habe, der

sich identisch erwies mit der Substanz $C_{12}H_{23}N_5O_7$, die, wie unten beschrieben bei Oxydation des Nitrimins mit Chromsäure in Eisessig erhalten wurde.

Da die Darstellung des Nitrimins mittelst Stickstofftetroxyd verhältnismässig schlechte Ausbeute liefert, so versuchte ich das Nitrimin mittelst Oxim und Natriumnitrit zu gewinnen.

10 gr Oxim wurden in 44,2 gr concentrierter Salzsäure und $3 \times 44{,}2$ gr Wasser gelöst. Unter guter Eiskühlung liess ich 9 gr Natriumnitrit in concentrierter wässriger Lösung mittelst Scheidetrichter langsam zufliessen. Es schied sich ein Öl ab, das mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fraktioniert wurde. Bei 35^0 und 35 mm Barometerstand ging 1 gr reines Öl über, das sich als Pinakolin erwies. Im Kolben blieb ein dickes Öl zurück, das nach mehreren Tagen zu schönen, weissen Krystallen erstarrte, die den Schmelzpunkt 74^0 hatten und mithin reines Oxim darstellten. Aus der wässrigen Flüssigkeit schied sich bei 24 stündigem Stehen eine ganz geringe Menge eines organischen in heissem Ligroin sehr wenig löslichen Körpers vom Schmelzpunkte 122^0 ab. Nitrimin scheint also in diesem Falle nicht zu entstehen.

C) Verhalten des Pinakolinnitrimins.

a) Gegen Oxydationsmittel.

Schon *Born* hat versucht das Pinakolinnitrimin mit schwachen Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid und Ferricyankalium zu behandeln; da es sich aber gegen diese ganz indifferent verhält, so versuchte er die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung

sowohl in der Kälte als auch in der Wärme durchzuführen. Er bekam hier eine ganz geringe Menge eines bei 172° schmelzenden in Äther und Pinakolin sehr leicht löslichen äusserst flüchtigen Körpers, der schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiert. Zwei Stickstoffbestimmungen, die von *Born* und *Schiebig* ausgeführt wurden, ergaben die Werte 20,46 und 20,62% N.

Ich arbeitete ganz genau nach *Born*'s Vorschrift [1]) und krystallisierte dann den Körper aus Ligroin um, aus dem er in farrenkrautähnlichen Kryställchen von starkem Camphergeruch anschiesst, die sich auf Thon zu grösseren dem Japancampher ähnlichen Massen gewissermassen zusammenschweissen. Den Schmelzpunkt der reinen Substanz fand ich bei 173—174°. Die Ausbeuten waren sehr gering. Von dem reinen Körper machte ich sowohl eine Verbrennung als auch eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung im Beckmann'schen Apparate.

0,1253 gr Substanz gaben 0,1871 gr CO_2 und 0,0808 gr H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{25}N_5O_7$	für $C_{12}H_{23}N_5O_7$
% C	40,72		41,0	41,2
% H	7,16		7,1	6,6
% N		20,46. 20,62	19,9	20,0

Nach den Ergebnissen der Analyse muss der Körper die Zusammensetzung $C_{12}H_{25}N_5O_7$ oder $C_{12}H_{23}N_5O_7$ haben. Ich ziehe die letztere vor da — ganz

[1]) B. 28. 1365.

abgesehen von dem gefundenen Wasserstoff- und Stickstoffgehalte — der Körper dadurch leichter in Beziehung zum Pinakolinoxim oder Pinakolinnitrimin gebracht werden kann.

Molekulargewichtsbestimmung.

Eisessig	Substanz	Depression	Gef. Molekulargew.
12,41 gr	0,1262 gr	0,233°	170

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab mit Eisessig den Wert 170. Dieser Wert beträgt ziemlich genau die Hälfte des für $C_{12}H_{23}N_5O_7$ berechneten Molekulargewichtes 174,5.

Ich lasse es dahingestellt, ob der Körper durch Eisessig dissociiert wird oder ob ein Fehler in der Bestimmung vorliegt. — Leider reichte die Substanzmenge zu weiteren Untersuchungen nicht aus.

Scholl und *Born* haben seiner Zeit den Körper als Oxydationsprodukt des Nitrimins durch Chromsäure betrachtet. Ich bin im Verlaufe meiner Arbeit zu der Erkenntnis gelangt, dass dies nicht der Fall ist, dass er vielmehr dem Pinakolinnitrimin schon vor der Oxydation beigemengt war, da er von diesem wegen seiner Flüchtigkeit durch Destillation nicht vollständig getrennt werden kann.

Ich habe nämlich, wie oben bereits bemerkt, den Körper auch in kleiner Menge in der höchsten Fraktion der Vacuumdestillation des Pinakolinnitrimins aufgefunden und durch den Schmelzpunkt von 173 – 174° und seinem charakteristischen Verhalten erkannt. Ferner habe ich ihn und das wird wohl die bequemste Methode zu seiner Abscheidung sein

wie weiter unten mitgeteilt werden soll auch bei der Behandlung des Nitrimins mit concentrierter Salzsäure isoliert. Es besteht also kaum ein Zweifel, dass er auch bei dem Oxydationsversuche mit Chromsäure nur abgeschieden, aber nicht neu gebildet worden ist.

Er muss also neben Pinakolinnitrimin bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Pinakolinoxim entstanden sein, womit auch sein hoher Stickstoff- und Sauerstoffgehalt übereinstimmt.

Auf Pinakolinoxim $C_6H_{13}NO$ lässt er sich zurückführen, wenn man in zwei Molekeln desselben drei Wasserstoffatome durch die Gruppe N_2O_5 ersetzt: $2C_6H_{13}NO - 3H + N_2O_5 = C_{12}H_{23}N_5O_7$, auf Pinakolinnitrimin $C_6H_{12}N_2O_2$ durch Ersatz eines Wasserstoffes zweier Molekeln durch NO_3:

$$2C_6H_{12}N_2O_2 - H + NO_3 = C_{12}H_{23}N_5O_7$$

Ich habe keine Anhaltspunkte dafür gefunden, welche dieser beiden Annahmen den Vorzug von der andern verdient.

Ein erneuter Versuch zur Gewinnung dieses Körpers wurde deshalb nicht mehr unternommen, weil zu seiner genauen Untersuchung eine allzugrosse Menge Nitrimin hätte verwendet werden müssen, da ich selbst aus 20 gr Nitrimin kaum 0,1 gr erhielt, ja sogar einmal aus 10 gr Nitrimin kaum 0,03 gr.

b) Gegen Reductionsmittel:

Die Reduction des Nitrimins wurde ausgeführt: 1. mit Zinkstaub und Eisessig, 2. mit Schwefel-

ammonium, 3. mit amalgamiertem Aluminium. Dieselbe führte in allen Fällen zu Oxim und Salmiak.

I. Reduction mit Zinkstaub und Eisessig.

1 gr Nitrimin löst man in 20 gr Eisessig und gibt im Verlaufe von 1 1/2 Stunden unter beständigem Schütteln ca. 5 gr Zinkstaub hinzu bis sich die ganze Masse nicht mehr erwärmt. Ist die Reaktion beendet, so saugt man vom Zinkstaube ab, versetzt mit der fünffachen Menge Wasser, neutralisiert mit Natronlauge, äthert mehrmals aus, trocknet den Äther mit Chlorcalcium und dunstet ihn ab. Er hinterlässt eine geringe Menge eines weissen Körpers, der sich als Oxim erwies. Möglich ist es, dass diese geringe Menge Oxim im Nitrimin gelöst als Verunreinigung enthalten war.

Den wässrigen Rückstand machte ich stark alkalisch und destillierte mittelst Wasserdämpfen die flüchtige Base in verdünnte Salzsäure über. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung blieb reiner Salmiak zurück, nachgewiesen durch Natronlauge mit der es in der Kälte Ammoniak erzeugt und mit Chloroform, Alkohol und Natronlauge, wobei es keine Carbylaminreaction ergibt.

2. Reduction mit Schwefelammonium.

1 gr Nitrimin wird in 5 gr Alkohol gelöst und hiezu 2 ccm concentrierten Ammoniak gegeben. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff tritt starke Erwärmung ein. Nach halbstündigem Einleiten ver-

dünnte ich mit dem 3 fachen Volumen Wasser und ätherte aus. Der Äther hinterliess reines Oxim. Ausbeute 0,1 gr.

3. Reduction mit amalgamiertem Aluminium.

1 gr Nitrimin wird in absolutem Äther gelöst und nach dem Verfahren von *H. Wislicenus*[1]) mit Aluminiumamalgam unter allmählichem tropfenweisem Zusatze von Wasser behandelt, bis die Reduktionswirkung erlahmte. Unter lebhafter Wasserstoffentwickelung geht die Reaktion vor sich. Nach dem Abfiltrieren vom Thonerdeschlamm und Abdunsten des Äthers bleibt Oxim vom Schmelzpunkte 74^0 und charakteristischem Geruche zurück. Ausbeute anscheinend quantitativ.

Während die kleine Menge des bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhaltenen Pinakolinoxims möglicher Weise schon im Pinakolinnitrimin als Verunreinigung vorhanden sein konnte, lassen die bei Versuch 2 und 3 erhaltenen Ausbeuten keinen Zweifel darüber bestehen, dass das Oxim dabei wirklich durch Reduktion des Nitrimins entstanden war.

c) Gegen verschiedene andere Reagentien.

Um die Eigenschaften des Nitrimins und dessen Spaltungsprodukte kennen zu lernen, wurde es ausser mit den angeführten Oxydations- und Reductionsmitteln noch behandelt mit:

---

[1]) B. 28. 1323 u. 1983.

α) Methylalkoholischem Kali,
β) Wässrigem und alkoholischem Natron,
γ) Concentrierter Salzsäure,
δ) Concentrierter Schwefelsäure,
ε) Ammoniakalischer Silberlösung.

α) 5 gr Nitrimin wurden zu einer filtrierten Lösung von 5,8 gr Kali in 20 gr Methylalkohol gegeben und auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler ca. 2 Stunden erhitzt. Ein ganz geringer Bodensatz rührt wahrscheinlich von Verunreinigung her. Man verdünnt mit Wasser, äthert aus und dunstet den Aether im Vacuum ab. Er hinterlässt ein weisses festes Salz, das sehr hygroskopisch ist und dessen wässrige Lösung beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort ein Öl vom Geruche des Nitrimins ausscheidet. Das weisse Salz ist also identisch mit dem später zu charakterisierenden in alkoholischem Äther löslichen Kaliumsalz des Nitrimins.

β) Gegen alkoholisches Natron verhält sich Nitrimin wie gegen methylalkoholisches Kali d. h. es bildet ein in Wasser leicht lösliches Salz, beim Zusatz von verdünnter Säure fällt das Nitrimin unverändert aus. In wässrigem Alkali scheint das Nitrimin ganz unlöslich zu sein.

γ) Ein Versuch mit concentrierter Salzsäure im Bombenrohr und Wasserbad zeigt schon an dem Druck, der in der Röhre herrscht, dass das Nitrimin sich verändert haben muss. Angewandt wurden 5 gr Nitrimin und 20 ccm concentrierte Salzsäure, die $3^1/_2$ Stunden erhitzt wurden. Nach dem Abkühlen waren zwei Schichten deutlich erkennbar:

Eine kleine Menge gelb gefärbten Öles und eine farblose Lösung. Beim Trennen des ersteren von der wässrigen Flüssigkeit erstarrte es, schmolz bei 165° und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 173—174°. — Genaue Untersuchung konnte wegen allzugeringer Menge nicht vorgenommen werden, jedoch lässt der Schmelzpunkt die Flüchtigkeit und den Geruch der Krystalle vermuten, dass er identisch ist mit dem bei der Oxydation des Nitrimins mit Chromsäure erhaltenen Produkte. Am bequemsten lässt er sich übrigens von dem Nitrimin, dem er nur mechanisch beigemengt ist, trennen, wenn man es mit concentrierter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit kräftig durchschüttelt, das Nitrimin löst sich allmählich auf, während der Körper vom Schmelzpunkt 173—174° zurückbleibt und durch Filtration gewonnen werden kann.

Um die salzsaure Mutterlauge, die bei obigem Versuche im Bombenrohr erhalten worden war, zu neutralisieren, versetzte ich mit Pottasche bis die Flüssigkeit schwach alkalisch wurde und ätherte sie aus. Nach dem Trocknen des Aethers mittelst geglühter Pottasche wird dieser abgedunstet, wobei Oxim vom Schmelzpunkte 74° zurückbleibt. Weitere Zersetzungsprodukte konnte ich nicht nachweisen.

δ) Auch die von *Thiele* und *Lachmann*[1]) für Nitramine als charakteristisch angeführte sogenannte Nitraminreaction, beruhend auf der Bildung von Stickoxydul und Salpetersäure bei der Einwirkung

[1]) An. 288. 269.

von concentrierter Schwefelsäure, lässt sich mit Pinakolinnitrimin leicht durchführen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt unter lebhafter Erwärmung Entwickelung eines Gases auf, das sich durch Entflammung eines stark glimmenden Spahnes als Stickoxydul nachweisen lässt. Die Flüssigkeit enthält Salpetersäure, die nach der üblichen Reaktion mit Ferrosulfat nachgewiesen werden kann.

Diese Reaktion ist ein Beweis dafür, dass das Pinakolinnitrimin ein ächtes Nitrimin ist, wie es *Scholl* und *Born* von Anfang an aufgefasst haben.

ε) Mit ammoniakalischer Silberlösung, dargestellt aus Ammoniak und Silbernitrat, schwach erwärmt tritt lebhafte Gasentwickelung ein, vermutlich von Stickoxydul und metallisches Silber scheidet sich aus. (Vergl. unter Darstellung des Silbersalzes).

Zersetzungsprodukte des Pinakolinnitrimins beim Erhitzen.

Wie bereits vorher erwähnt ist Pinakolinnitrimin unter gewöhnlichem Drucke nicht destillierbar. *Born* [1]) versuchte schon die Natur der Zersetzungsprodukte festzustellen, kam jedoch wegen der schweren Trennbarkeit und geringer Ausbeuten der einzelnen Fraktionen zu keinem bestimmten Resultate. Es ist mir gelungen die Hauptzersetzungsprodukte zu identificieren nämlich Pinakolin und Oxim. *Born* verfuhr allerdings etwas anders mit der Anordnung des Versuches, indem er das Nitrimin mehrere Stunden

[1]) Inaugur.-Dissertat. S. 48.

im Ölbade am Rückflusskühler erhitzte und das so entstandene Produkt im Vacuum fraktionierte.

Aus dem Auftreten von Pinakolin und dessen Oxim [1]) bei der Zersetzung des Nitrimins ist ersichtlich, dass Stickstoff in irgend einer Form abgespalten sein muss und es liegt daher die Vermutung nahe, dass die grünblaue Farbe, welche bei der Zersetzung des Nitrimins auftritt nicht von assymetrischem Trimethylpropylpseudonitrol herrührt wie es *Born* [2]) annahm, sondern von Verbindungen des Stickstoffes. Der Versuch wurde von mir in folgender Weise ausgeführt:

5 gr Nitrimin erhitzte ich in einem Fraktionskolben mit eingesetztem Thermometer mittelst Ölbad. Ohne irgend ein äusseres Kennzeichen trat Zersetzung ein. Bis zu 100^0 ging eine kaum nennenswerte Menge über; erst von $100-110^0$ destillierte der grösste Teil des Zersetzungsproduktes über als farbloses Öl, das bei erneuter Destillation den Siedepunkt 106^0 zeigte, mithin reines Pinakolin darstellte. — Es wurde zum Überfluss mittelst Hydroxylamin in reines Pinakolin verwandelt.

Von $110-120^0$ ging wieder nichts über und von da bis 145^0 eine ganz geringe Menge. Erst von 145^0 an ging bis 160^0 wieder ein Öl über, das nach einigem Stehen zum Teil erstarrte und reines Oxim darstellt.

[1]) Auch hier ist es nicht ganz ausgemacht, ob das Oxym wirklich als Zersetzungsprodukt des Nitrimins oder nicht vielmehr als vor der Zersetzung schon vorhandene Beimengung aufzufassen ist. Pinakolinoxim ist eben bei seiner Flüchtigkeit auch durch Destillation im Vacuum vom Nitrimin nicht leicht ganz zu trennen.

[2]) Inaugural-Dissertation S. 40.

Ausbeute 0,25 gr. Im Fraktionskolben verblieb kein nennenswerter Rückstand: Der Verlauf der Destillation ist aus folgender Tabelle genau ersichtlich:

Fraktionierte Destillation	I.	II.	III.	IV.
Siedepunkt der Substanz	100—110°	110—120°	120—145°	145—160°
Temperatur d. Bades	110—125°	125—140°	140—165°	165—190°
Substanzmenge (annähernd) . . .	3 gr	0,01 gr	0,25 gr	0,5 gr.

Beim Eindunsten von Fraktion II. und III. im Vacuum gewann ich 0,25 gr Pinakolinoxim.

Einwirkung von Brom auf Pinakolinnitrimin.

Zur Darstellung eines gebromten Pinakolinnitrimins wurden verschiedene Versuche angestellt, dabei zeigte sich die Thatsache, dass nicht wie vermutet der Bromkörper des Nitrimins sondern ein Stickstoff freier Bromkörper von der empirischen Formel $C_6H_{10}Br_2O$ entstand.

Vorversuche im Kleinen.

2 Tropfen Nitrimin wurden mit 2 Tropfen Brom versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Es schied sich ein Körper aus in schönen weissen Krystallen. Bei 1 gr Nitrimin und 1,1 gr Brom geht die Reaktion unter lebhafter Erwärmung vor sich, wobei reichlich Bromwasserstoff entweicht. Es bildet sich ein braunrotes Öl, das im Vacuum nicht erstarrte. Da die Reaktion so zu heftig vor sich geht, so versuchte ich sie durch Eiskühlung zu verlangsamen.

Da auch hier eine plötzliche Reaktion eintrat, löste ich 0,5 gr Nitrimin in 2,5 gr Eisessig als Verdünnungsmittel und liess unter Eiskühlung 0,55 gr Brom zufliessen. Nach einiger Zeit begann unter Bromwasserstoffentwicklung die Reaktion und nach deren Beendigung liess sich der Bromkörper mittelst Wasser ausfällen. Er zeigt in rohem Zustande den Schmelzpunkt 60—61°. Mit Chloroform als Lösungsmittel an Stelle von Eisessig kam ich zu demselben Resultate.

Ich versuchte nun den Bromkörper aus 5 gr Nitrimin, gelöst in 25 gr Eisessig, und 5,5 gr Brom darzustellen. Hiebei machte ich an einer herausgenommenen Probe die Beobachtung, dass sich der grösste Teil des Körpers beim Zusatze von Wasser als nicht erstarrendes Öl ausschied. Ein weiterer Versuch zeigte mir aber, dass bei Zugabe von mehr Brom alles Öl in festem weissen Bromkörper verwandelt wird. Ich setzte deshalb noch die nötige Menge Brom zu und gewann so 7 gr Bromkörper.

Derselbe ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, wird aus Alkohol, Aceton und Eisessig durch Wasser gefällt und kann auf diese Weise gereinigt werden. In kaltem wie in heissem Wasser ist er unlöslich. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt er sich. Schmelzpunkt $74^1/_2^0$.

Verbrennung und Brombestimmung.

I. 0,1097 gr Substanz gaben 0,111 gr CO_2 und 0,0448 gr H_2O.

II. 0,1048 gr Substanz gaben 0,106 gr CO_2 und 0,040 gr H_2O.

III. 0,121 gr Substanz gaben 0,171 gr Bromsilber
IV. 0,117 „ „ „ 0,168 „ „
V. 0,1097 „ „ „ 0,158 „ „

	Gefunden					Ber. f. $C_6H_{10}Br_2O$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
% C	27,65	27,6				27,9
% H	4,5	4,2				3,9
% Br.			61,2	61,2	61,4	61,9

Die gefundene Formel ist die eines Dibrompinakolins. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass durch Brom zunächst die Spaltung des Nitrimins zu Pinakolin und dann Substitution zweier Wasserstoffatome durch Brom erfolgt. Bestätigt wird diese Vermutung durch Darstellung des Bromkörpers aus Pinakolin selbst.

Einwirkung von Brom auf Pinakolin.

Benutzt wurden 1 gr Pinacolin in Eisessig und 3,2 gr Brom. Die Reaktion beginnt erst nach einigen Stunden, wobei sich ebenfalls Bromwasserstoff abspaltet. Der so erhaltene Körper zeigt auch den Schmelzpunkt $74^1/_2{}^0$ und ist mithin identisch mit dem aus Nitrimin dargestellten Bromkörper.

Ein Versuch den Bromkörper in Oxim zu verwandeln gab ein negatives Resultat.

Beim Erhitzen des Bromkörpers (1 gr) in methylalkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (0,814 gr) wurde er gar nicht angegriffen. Nach darauffolgendem Zusatze von 0,67 gr Crystallsoda und 10stündigem weiteren Erhitzen trat zwar Reaktion ein. Nach dem Eingiessen der Masse in

Kochsalzlösung und Ausäthern wurde aber nach dem Trocknen mit Pottasche und Abdunsten des Aethers eine schmierige Substanz erhalten, die nicht gereinigt werden konnte.

Bei einem zweiten Versuche wurde 1 gr Bromkörper mit 1,62 gr salzsaurem Hydroxylamin und 3,9 gr Kali und etwas Methylalkohol 16 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Nach dem Abtreiben des Methylalkohols wurde ausgeäthert und der Aether eingedunstet. Er hinterliess keinen nennenswerten Rückstand.

Natrium und Kaliumsalz des Nitrimins.

Da sowohl das Natriumsalz als auch das Kaliumsalz sehr hygroskopisch sind, so muss möglichst unter Ausschluss von Wasser gearbeitet und ebenso muss gleich von Anfang an dafür gesorgt werden, dass kein überschüssiges Alkali zugegen ist, da dies nur durch Lösungsmittel entfernt werden kann, die das Salz selbst auch auflösen.

a) Natriumsalz.

0,032 gr Natrium löste ich in 2 ccm absolutem Alkohol und gab hiezu 8 Tropfen d. i. mehr als die berechnete Menge Nitrimin. Beim Einstellen der Mischung in's Vacuum krystallisierten seideglänzende Nadeln aus. Diese behandelte ich 3 mal mit Aether um sie von unverändertem Nitrimin zu befreien. Das Natriumsalz ist zwar auch etwas in Aether löslich aber viel schwerer als Nitrimin.

Eine Natriumbestimmung wurde nach dem Trocknen des Salzes im Wägegläschen ausgeführt.

0,081 gr Substanz gaben 0,035 gr Natriumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2O_2Na$
% Na 14%	13,85%.

Aus 17,5 gr Nitrimin erhielt ich so 13 gr reines Natriumsalz. Das Nitrimin bildet also mit alkoholischem Natron ein wasserlösliches Salz während es in wässrigem Natron unlöslich ist.

b) Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz suchte ich zunächst auf folgende Weise darzustellen:

1 gr Nitrimin erhitzte ich mit 10 gr concentrierter Kalilauge gerade zum Sieden. Beim Erkalten schied sich das Kaliumsalz mit überschüssigem Kali aus. Ich filtrierte durch ein gehärtetes Filter, trocknete die feste Masse auf Thon und versuchte das Kaliumsalz zu reinigen. Aus den bereits beim Natriumsalz erwähnten Gründen und besonders, da sich das Kaliumsalz in fast allen Lösungsmitteln löst, war die Trennung von Alkali nicht möglich. Um daher das Kaliumsalz darzustellen, musste ich verfahren wie beim Natriumsalz.

Es kam zur Verwendung 0,055 gr Kalium, 1 ccm absoluter Alkohol und 0,2 gr Nitrimin. Den Alkohol dunstete ich im Vacuum ab, wobei ein Salz in seidenglänzenden Nädelchen zurück blieb. Dieses wurde mehrmals mit absolutem Aether ausgewaschen über concentrierter Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und auf Kalium analysiert. Die ganze Operation von Anfang bis zu Ende war wegen der grossen Hygroskopicität des Salzes im Wägegläschen ausgeführt worden.

0,116 gr Kaliumsalz gaben 0,0555 gr Kaliumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2O_2K$
% K 21,44	21,24

Die Ausbeute an Kaliumsalz betrug 0,116 gr.

Schwermetallsalze des Pinakolinnitrimins.

Pinakolinnitriminnatrium gibt in Wasser gelöst mit Kobaltnitrat, Nickelsulfat, Manganchlorür, Zinksulfat, Ferro- und Ferrincyankalium keine Fällungen, jedoch gibt es mit Zinnchlorür eine weisse ölige Trübung, mit Eisenchlorid[1]) entsteht ein unlösliches gelbes Salz, mit Bleiacetat, Quecksilberchlorid[2]) und Cadmiumchlorid ein weisses ebenso mit Wismutnitrat, aber löslich im Überschuss von Wismutnitrat; mit Quecksilberoxydulnitrat entsteht eine schwarze Fällung mit Kupfersulfat ein grünlich weisses Salz und mit Silbernitrat ein grauweisses. Dieses Salz versuchte ich in grösserer Menge darzustellen.

c) Silbersalz des Pinakolinnitrimins.

Trocknes Natriumsalz versetzte ich mit soviel Wasser, dass gerade Lösung eintrat und gab die gleiche Menge concentrierte, wässrige Silbernitratlösung hinzu. Sofort fiel der grösste Teil des Silbersalzes als weissgraue Masse aus und um die Aus-

[1]) Das freie Nitrimin gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

[2]) Schon Thiele u. Lachmann geben An. 288. 270 an, dass Nitramine eine grosse Neigung zur Bildung schwer löslicher Mercurisalze besitzen.

fällung zu vervollständigen und Zersetzung zu vermeiden, stellte ich das Salz etwa 1½ Stunden in's Dunkle.

Hierauf saugte ich rasch ab, spülte mit Wasser nach, um überschüssiges Silbernitrat zu entfernen, dann mit Alkohol sowohl zum Trocknen als auch um geringe Spuren von Nitrimin zu beseitigen und zuletzt mit Aether.

In Zukunft stellte ich mir das Silbersalz bequemer so dar, dass ich das Natriumsalz gar nicht als solches isolierte, sondern die berechnete Menge Natrium, Alkohol und Nitrimin zusammengab und concentrierte Silbernitratlösung hinzufügte.

Aus 0,793 gr Natrium, 10 gr Alkohol, 5 gr Nitrimin (berechnet 4,96 gr) und 5 gr Silberlösung erhielt ich 8,5 gr Silbersalz.

Silberbestimmung.

0,1088 gr Substanz gaben 0,062 gr Chlorsilber

Gefunden	Ber. f. $C_6H_{11}N_2O_2Ag$
42,84% Silber	42,91% Ag.

Ein Versuch zur Darstellung des Ammoniumsalzes des Nitrimins blieb erfolglos.

½ gr Nitrimin wurde in trockenem alkoholfreiem Aether gelöst und längere Zeit scharf getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Beim Abdunsten des Aethers wurde das Nitrimin unverändert zurückgwonnen.

Alkylderivate des Pinakolinnitrimins.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz.

Bildung eines Stickstoff- und eines Sauerstoff-Methyläthers.

Aus Natriumsalz entsteht sowohl ein fester als auch ein flüssiger Methyläther des Nitrimins zum Unterschied von Silbersalz das nur einen flüssigen Methyläther liefert.

Vorversuch:

0,8 gr Natrium löste ich in 15 gr Methylalkohol und gab hinzu 5 gr Nitrimin, ich fügte noch 10 gr Jodmethyl hinzu, was etwa der doppelten Menge der Theorie entspricht, und erhitzte etwa 3 Stunden am Rückflusskühler mittelst Wasserbad. Nach dem Zusatz des gleichen Quantums Wasser und Abtreiben des Jodmethyls und Methylalkohols auf dem Wasserbade, ätherte ich den Rückstand mehrmals aus und versuchte den getrockneten Aether im Vacuum zu fraktionieren. Sobald durch Entfernung von leicht flüchtigen Bestandteilen ein Vaccum von 15 mm erreicht war, erstarrte von dem Methyläther ein Teil, der auf Thon abgepresst und gereinigt den Schmelzpunkt 39^0 zeigte. In den Thon wurde ein Öl eingesaugt, das wahrscheinlich identisch ist mit dem aus Silbersalz erhaltenen Methyläther, jedoch liess sich bei der allzugeringen Menge eine genaue Untersuchung nicht durchführen.

Der feste Methyläther ist sowohl in kaltem als auch in heissem Wasser unlöslich, jedoch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In organischen Lösungs-

mitteln ist er mit Ausnahme von Ligroin spielend löslich und in Ligroin immerhin noch leicht. Durch Wasser wird er aus Aceton und Eisessig als rasch erstarrendes Öl ausgeschieden. In kaltem wie in warmem verdünntem Natron ist er unlöslich, löslich in verdünnter heisser Schwefelsäure wird aber aus der erkalteten Lösung durch verdünntes Natron als rasch erstarrendes Öl wieder gefällt.

Den festen Methyläther suchte ich noch durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumsalz in der Kälte darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 3,2 gr Natrium in 60 gr Methylalkohol gelöst und mit 20 gr Nitrimin versetzt. Zu dieser Lösung wurden 40 gr Jodmethyl hinzugefügt und das Gemisch unter guter Kühlung drei Tage lang sich selbst überlassen. Da sich keine Veränderung nach dieser Zeit zeigte, die Masse reagiert noch stark alkalisch, so erhitzte ich, wie früher am Rückflusskühler und zwar solange bis Neutralität eintrat.

(Prüfung alle $^1/_4$ Stunde mit Lakmus). Die Gewinnung geschieht wie beim Vorversuche. Gereinigt wurde der feste Methyläther durch Auflösen in heissem Methylalkohol, Zugabe von soviel Wasser, dass er gerade noch gelöst blieb und Abkühlung. Die Ausbeute betrug 0,5 gr.

Verbrennung und Stickstoffbestimmung.

I. 0,2056 g Substanz gaben 0,3977 g CO_2 und 0,17 g H_2O.

II. 0,1779 g Substanz gaben 0,3433 g CO_2 und 0,1455 g H_2O.

III. 0,1402 g Substanz gaben bei 21° und 755 mm 22,4 ccm feuchten N.

IV. 0,1738 g Substanz gaben bei 22° und 754 mm 28 ccm feuchten N.

	Gefunden				Ber. für $C_7H_{14}N_2O_2$
	I.	II.	III.	IV.	
% C	52,75	52,7			53,16
% H	9,81	8,96			8,86
% N			18,06	18,1	17,72

Wie weiter unten mitgeteilte Versuche beweisen, ist dieser Körper der Stickstoffmethyläther des Pinakolinnitrimins.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz. Bildung eines Sauerstoffmethyläthers.

Um den Methylaether aus Silbersalz darzustellen, verfuhr ich wie folgt:

In 12 g Jodmethyl trug ich 8,5 g Silbersalz unter guter Eiskühlung ein, liess einige Stunden im Dunkeln stehen, filtrierte ab, spülte mit Aether nach und dunstete den Aether ein. Zurück blieb ein fast farbloses Öl, das bei der Vacuumdestillation bei 16,5 mm unter Zersetzung zwischen 75 und 120° überging, weshalb es roh zur Analyse benutzt wurde.

Analysen.

I. 0,151 g Substanz gaben 0,246 g CO_2 und 0,035 g H_2O.

II. 0,112 g Substanz gaben 0,183 g CO_2 und 0,0735 g H_2O,

III. 0,1097 g Substanz gaben 21,8 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 762 mm.

IV. 0,084 g Substanz gaben 16,8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 762 mm.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
% C	44,43	44,5		
% H	(2,6)	7,29		
% N			23,1	23,2

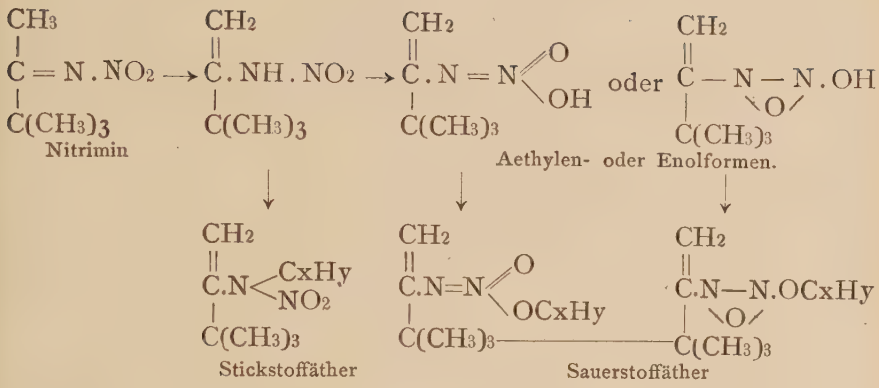
Berechnet für:

1. Sauerstoffmethyläther $C_7H_{14}N_2O_2$	2. für $C_7H_{13}N_3O_3$
53,1	44,9
8,87	6,9
17,72	22,4.

Die Analysenwerte stimmen somit nicht auf die erwartete Formel $C_7H_{14}N_2O_2$ des Sauerstoffmethyläthers des Pinakolinnitrimins, dagegen, wenn man von der einen fehlerhaften Wasserstoffbestimmung (2,6 %) absieht, gut auf eine Formel $C_7H_{13}N_3O_3$. Dieser lässt sich von der Methylätherformel $C_7H_{14}N_2O_2$ ableiten durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch die Gruppe NO. Was für eine Konstitutionsformel dem Körper zugesprochen werden muss und wie er entstanden ist, darüber könnten vorläufig nur Vermutungen aufgestellt werden. Wie aber durch folgende Versuche nachgewiesen wurde, musste das Öl jedenfalls einen Sauerstoffmethyläther enthalten. Zu bemerken ist, dass die Dämpfe dieses flüssigen Methyläthers explosiv sind.

Spaltung der Methyläther.

Pinakolinnitrimin ist als tautomere Substanz im Stande zwei isomere Reihen von Estern zu liefern, die sich beide von der Äthylenform (Enolform) ableiten müssen.



Die Zugehörigkeit eines Alkylderivates zu einer der beiden Reihen muss sich dadurch beweisen lassen, dass die Stickstoffäther bei der Spaltung alkylierte Ammoniake, die Sauerstoffäther dagegen Alkohole oder bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure Alkyljodide liefern.

Spaltung des festen Methyläthers vom Schmelzpunkt 39° mit concentrierter Salzsäure.

Concentrierte Salzsäure löst den festen Methyläther mit gelber Farbe auf. ½ g Methyläther gelöst in 10 ccm concentrierter Salzsäure erhitzte ich eine Stunde am Rückflusskühler zum Sieden und dampfte dann zur Trockene ein. Der gelblichweisse Verdampfungsrückstand reduziert Quecksilberlösung bei Zusatz von Alkali, was wohl von etwas beigemengtem Hydroxylamin herrührt; löst sich leicht in Alkohol und gibt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das mit heissem Wasser leicht umkrystallisiert werden kann. Unter dem Mikroskop erkennt man hexagonale Tafeln von gelbroter Farbe.

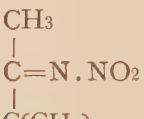
Platinbestimmung.

0,0985 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0407 g Platin.

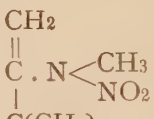
Gefunden	Ber. f. Methylaminplatinchlorid
% Pt. 41,31	41,23 %

Die Abspaltung von Methylamin beweist, dass in dem festen Methyläther ein Stickstoffäther vorliegen muss. Der Methyläther ist gegen kalte concentrierte Salzsäure beständig und wird durch Natronlauge unverändert ausgefällt.

Diese Löslichkeit in Salzsäure unterscheidet ihn von dem Pinakolinnitrimin. Er ist offenbar stärker basisch als dieses, was auf die Verschiedenheit in der Konstitution beider Körper zurückzuführen sein dürfte.



Nitrimin



Stickstoffmethyläther.

Auffallender Weise wird der Methyläther, trotz der anzunehmenden Kohlenstoffdoppelbindung durch Kaliumpermanganat und Soda unter Zusatz von etwas Alkohol zur Lösung innerhalb der giltigen Versuchszeit nicht oxydiert.

Ein Versuch, ein Chlorhydrat durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Aetherlösung des Methylkörpers darzustellen, hatte nicht den gewünschten Erfolg.

Spaltung des flüssigen Methyläthers.

Zu 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° werden unter guter Kühlung 2 gr Methyläther

eingetragen. Nach einigem Stehen wird die Lösung am Rückflusskühler 1 Stunde im Sieden erhalten und darauf der leicht flüchtige Bestandteil mittelst Wasserbad abgetrieben. Derselbe zeigt bei der Siedepunktsbestimmung den Siedepunkt 44^0, was mit dem des Jodmethyls gut übereinstimmt. Die rückständige Flüssigkeit versetzte ich mit schwefliger Säure, neutralisierte mit Natron und trieb mit Wasserdämpfen über. Das Destillat hat schwachen Pinakolingeruch.

Reductionsversuche mit festem Methyläther.

Löst man etwas Methyläther in Alkohol und gibt etwas Zinkstaub und Wasser hinzu, so tritt beim Kochen keine sichtbare Aenderung ein.

Das erkaltete Filtrat gibt mit Fehling'scher Lösung weder kalt noch warm eine Reaktion.

Bessere Resultate lieferte ein Versuch mit amalgamiertem Aluminium und Aether. In etwas Aether löst man 1 gr Methyläther und gibt etwas amalgamiertes Aluminium hinzu.

Unter lebhafter Wasserstoffentwickelung findet die Reaktion statt. Das Filtrat reduciert Fehling'sche Lösung sofort beim Erwärmen.

Mit Zinnchlorür und Salzsäure setzte ich den Versuch an wie folgt:

Etwas Methyläther, gelöst in concentrierter Salzsäure, versetzte ich mit Zinnchlorür.

Nachdem die Reaktion beendet war, d. h. als bei Zugabe von weiterem Zinnchlorür keine Erwärm-

ung mehr eintrat, machte ich das Filtrat alkalisch. Dieses reduciert dann ebenfalls Fehling'sche Lösung in der Wärme.

Diese Beobachtungen stimmen sehr gut mit der Thatsache überein, dass primäre Alkylhydrazine Fehling'sche Lösung in der Kälte reducieren, während es sekundäre erst in der Siedehitze thun.

Reduction des festen Methyläthers mit Zinkstaub und Eisessig.

Nach obiger Vorschrift wurden 3 gr Methyläther in 30 gr Eisessig gelöst und unter guter Eiskühlung von innen und aussen 15 gr Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, wobei beständig geschüttelt wurde. Um die Reaktion zu vervollständigen, liess ich die Masse nach 5 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, filtrierte dann von Zinkstaub ab und goss das Filtrat in gut gekühlte Natronlauge, um die Base in Freiheit zu setzen. Ein Versuch, sie auszuäthern, blieb erfolglos, weshalb ich die Base mit Wasserdämpfen überdestillierte und in verdünnter Salzsäure auffing. Die salzsaure Lösung ätherte ich mehrmals aus, um vielleicht noch vorhandenen Methyläther auszuziehen und dampfte dann zur Trockene ein. Zurückblieb ein fester weisser Körper, der Fehling'sche Lösung sowohl kalt wie warm reduciert. Durch Schütteln seiner wässrigen Lösung mit Benzaldehyd entstand eine ganz geringe Menge gelber Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren mit Alkohol den Schmelzpunkt 93^0 ergaben. Die rückständige Flüssigkeit ätherte ich, um sie von Benzaldehyd zu befreien, mehrmals aus und dampfte

sie dann zur Trockene ein. Den festen Rückstand zog ich mehrmals mit absolutem Alkohol aus und erhielt so eine salmiakfreie Base, die Fehling'sche Lösung in der Kälte schwach, in der Hitze sehr stark reduciert.

Mit Benzolsulfochlorid, beiGegenwart von Natronlauge, (*Baumann - Schotten*'sche Reaction) entstand ein Öl in geringer Menge, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Bei einem zweiten Versuche wurden 2 gr. Methyläther in 20 gr Eisessig gelöst und 8 gr Zinkstaub im Verlauf von 2 Stunden unter guter Kühlung eingetragen. Beim Zusatz von Wasser entstand eine schwache Trübung, die durch Ausäthern wieder verschwand. Ohne stehen zu lassen, schüttelte ich eine Probe mit einem Tropfen Benzaldehyd, erhielt aber den beim ersten Versuche erhaltenen Benzaldehydkörper nicht. Ich versetzte daher unter guter Kühlung mit Natronlauge, wobei sich ein Öl ausschied; dieses trennte ich durch Ausäthern von der wässrigen Flüssigkeit und schüttelte den Aether mit verdünnter Salzsäure, um vielleicht vorhandene Basen an Salzsäure zu binden. Beim Abdunsten des Aethers blieb ein sehr flüchtiges Öl zurück, das weder Pinakolin noch Methyläther war; denn es zersetzte sich beim Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur unter Wasserabspaltung (Wassertröpfchen) zu einem gelblichen Öl, das anfangs stark basisch roch und nach einiger Zeit erstarrt, dessen Menge aber zur weiteren Untersuchung viel zu gering war.

Die wässrige Schicht behandelte ich mit Wasserdämpfen und fing die übergehende Base in Salz-

säure dil. auf, die ich vorher zum Durchschütteln des Äthers benutzt hatte.

Nach dem Eindampfen zur Trockene blieb ein weisser Körper zurück, der durch absoluten Alkohol von Salmiak befreit wurde und den ich dann mit dem beim ersten Versuche erhaltenen Körper vereinigte.

Bei einem dritten Versuche benutzte ich 10 gr Zinkstaub 20 gr Eisessig und 2 gr Methyläther. Trotzdem ich genau wie beim ersten Versuche verfuhr, konnte ich den Benzaldehydkörper wieder nicht erhalten. Das mit absolutem Alkohol gereinigte salzsaure Salz vereinigte ich mit dem früher erhaltenen. Gesammtmenge 1 gr.

Dieses salzsaure Salz gibt mit Brenztraubensäure keine Isonitrosopropionsäure, daher kann kein Hydroxylamin in diesem Salze enthalten sein. Mit Platinchlorid bildet es ein Doppelsalz. Dasselbe stellt dünne Tafeln von quadratischen oder rechteckigem Umrisse dar mit starker Doppelbrechung und diagonaler Auslöschung.

In polarisiertem Licht ist die Farbe schwankend je nach der Dicke zwischen hellgelb und rotbraun. Die Krystalle sind wahrscheinlich rhombisch[1]).

Zur Darstellung dieses Platinsalzes benutzte ich 0,5 gr salzsaures Salz und gab hinzu 1,5 gr Platinchlorid in wässriger Lösung. Dabei schied sich zuerst reiner Platinsalmiak ab (Nachweis durch das

[1]) Diese krystallographischen Bestimmungen wurden von Hrn. Dr. v. Kraatz-Koschlau gemacht, wofür ich ihm hiermit meinen besten Dank ausspreche.

Mikroskop) und dann beim weiteren Eindunsten oben erwähnte rhombische Krystalle. Dieselben liessen sich sehr schwer umkrystallisieren; denn bei Gegenwart von Alkohol und Erhitzen über 60° wirkt das Salz reduzierend und metallisches Platin scheidet sich aus.

Ich verfuhr daher so, dass ich das Salz in verdünntem Alkohol bei 50° löste und die Lösung in eine Kältemischung stellte. Hiedurch gewann ich dieses Salz ganz rein. Den noch in der Flüssigkeit gelösten Teil fällte ich mittelst Äther aus. Ausbeute 0,14 gr.

Bei der Verarbeitung des zweiten Teiles des salzsauren Salzes, die genau so durchgeführt wurde wie beim ersten Teil, entstand mit Platinchlorid fast reiner Platinsalmiak. Es scheint somit, dass sich das salzsaure Salz der Base bei längerem Stehen an der Luft zersetzt hatte. Die Ausbeute an Platinsalz war daher ganz unbedeutend.

Analysen.

I. 0,0813 gr Substanz gaben 0,0418 gr Pt ferner 0,016 gr CO_2 und 0,052 gr H_2O.

II. 0,0661 gr Substanz gaben 4,3 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 736 mm.

Gefunden.

51,41% Pt. 5,37% C. 7,10% H und 7,4% N

Einen Schluss auf die empirische Zusammensetzung des Salzes habe ich aus diesen Analysen nicht ziehen können. Der gefundene hohe Wasserstoffgehalt kann jedenfalls nur auf einem Analysenfehler beruhen, worüber man sich nicht wundern

kann, da bei der geringen Menge angewandter Substanz die Fehlergrenze zu sehr gross wird.

Die Reduktionsversuche haben also leider zu keinem brauchbaren Ergebnisse geführt. Eine Wiederholung war wegen der Kostbarkeit des Materials ausgeschlossen.

Zu bemerken ist an dieser Stelle, dass es auch *Mahla* und *Tiemann* [1]) bisher nicht gelungen ist, das Camphenylnitrimin in ein Hydrazin zu verwandeln.

Einwirkung von Brom auf den Stickstoffmethyäther vom Schmelzpunkt 39°.

Bildung von Dibrompinakolin vom Schmelzpunkte 74,5°.

0,2 gr Stickstoffmethyläther löste ich in wenig Eisessig und fügte 8 Tropfen Brom zu der Lösung. Beim Eindunsten im Vacuum blieb ein weisser krystallinischer Körper zurück, der nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 74,5° zeigte und sich mit dem durch Einwirkung von Brom auf Pinakolin oder Pinakolinnitrimin erhaltenen Dibrompinakolin $C_6H_{10}Br_2O$ identisch erwies. Dasselbe Resultat erhielt ich, als ich die Reaktion statt in Eisessig in Chloroform vor sich gehen liess.

Darstellung anderer Ester des Nitrimins.

Wie wir gesehen haben, lässt sich der Methyläther verhältnismässig leicht darstellen, wenngleich es mir nicht gelungen ist, den Sauerstoffester in

[1]) B. 29. 2815.

reiner Form darzustellen. Mehr Schwierigkeiten verursachen die Darstellung anderer Ester.

Darstellung von Aethylnitrimin.

Zur Darstellung benutzte ich 0,5 gr Natriumsalz, versetzte mit 0,5 gr Jodäthyl und liess einige Zeit stehen. Da hiedurch keine Veränderung eintrat, so erhitzte ich die Flüssigkeit einige Stunden auf 50°, aber selbst bei Zugabe von mehr Jodäthyl und Methylalkohol und tagelangem Erhitzen veränderte sich die Flüssigkeit nicht und blieb alkalisch. Da also der Körper auf diese Weise nicht zu erhalten war, versuchte ich ich ihn mittelst Kaliumsalz darzustellen.

Zu diesem Zwecke löste ich 0,583 gr Kali in Methylalkohol, gab 1 gr Nitrimin und 2,2 gr Jodäthyl hinzu, erhitzte auf dem Wasserbade bis die Flüssigkeit neutral reagierte, goss dann in gesättigte Kochsalzlösung, ätherte aus und dunstete den Aether im Vacuum ein. Zurück blieb ein Öl, das durch die Analyse als Äthylpinakolinnitrimin gekennzeichnet wurde.

Analyse

0,121 gr Substanz gaben 0,24 gr CO_2 und 0,1065 gr H_2O.

Gefunden

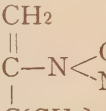
% C 55,48

% H 9,78

Berechnet für

Aethylnitrimin $C_8H_{16}N_2O_2$	Nitrimin $C_6H_{12}N_2O_2$
55,8	50,0
9,4	8,3

Durch Analogieschluss kommt man zu der Annahme, dass der Äther aus Kaliumsalz und Jodäthyl wenigstens in seinem wesentlichen Teile aus dem Stickstoffäthyläther von der Formel



$C(CH_3)_3$ bestand.

Der entsprechende Sauerstoffäthyläther wurde mit Hülfe des Silbersalzes erhalten und gab in der That bei der Stickstoffbestimmung mit der Theorie übereinstimmende Werte. Ein Stickoxydprodukt, wie bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Pinakolinnitriminsilber war also nicht entstanden.

Die Darstellung geschah wie folgt:

Zu 0,491 gr Jodäthyl trug ich unter Eiskühlung und Zugabe von 4 gr Aether allmählich 1 gr Silbersalz (mehr als theoretisch notwendig) ein, liess einige Zeit im Dunkeln stehen, filtrierte dann ab und verdunstete den Äther. Zurückblieb ein schwach gelbgefärbtes Öl.

Stickstoffbestimmung.

0,138 gr Substanz gaben bei 15^0 und 746 mm 19,9 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_2$
% N 16,6	16,3

Darstellung von Isopropylpinakolinnitrimin,

Da sich dieses mittelst Natriumsalz nicht darstellen lässt, so versuchte ich es ebenfalls durch Kaliumsalz zu gewinnen.

0,583 gr Kali löste ich zu diesem Zwecke in Methylalkohol, gab 1 gr Nitrimin hinzu und erhitzte mit 2,4 gr Isopropyljodid am Rückflusskühler bis nach 18 Stunden neutrale Reaktion eintrat. Die weitere Behandlung geschah wie bei Aethylnitrimin. Zurück bleibt ein Öl von charakteristischem Geruche, das frei von Jod ist.

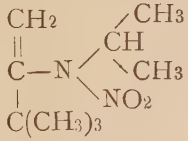
(Probe: Erhitzen mit Kalk und Fällen mit Silbernitrat, dabei entstand kein Niederschlag von Jodsilber).

Analyse:

0,088 gr Substanz gaben 0,188 gr CO_2 und 0,0815 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{18}N_2O_2$
% C 58,26	58,06
% H 10,3	9,66

Es liegt also wie die Analyse zeigt auch hier der reine Körper vor. Über seine Konstitution lässt sich wie beim Aethylkörper nur durch Analogieschluss vermuten, dass er den Stickstoffäther von der Formel:



darstellt.

Die Darstellung von höher homologen Aethern erfolgte auch ganz glatt.

Normalbutylpinakolinnitrimin.

1,5 gr Nitrimin wurden gemischt mit einer Auflösung von 0,583 gr Kali in Methylalkohol und 2,55 gr Normalbutyljodid C_4H_9J hinzugegeben. Nach

16stündigem Erhitzen war die alkalische Reaktion verschwunden. Ich goss die erkaltete Masse in Kochsalzlösung und ätherte aus. Hiebei nahm der Aether eine gelbliche Farbe an durch etwas Jod, das sich ausgeschieden und dann in Aether gelöst hatte. Dieses Jod liess sich durch verdünnte Natronlauge leicht wegwaschen. Hierauf wurde der Aether getrocknet und abgedunstet. Er hinterliess ein Öl von charakteristisch stechendem Geruche, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Verbrennungen.

0,114 gr Substanz gaben 0,2492 gr CO_2 und 0,1047 gr H_2O.

0,109 gr Substanz gaben 0,2385 gr CO_2 und 0,097 gr H_2O.

Gefunden	I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_2$
% C	59,96	59,6	60
% H	10,2	9,8	10

Sekundärbutyläther des Pinakolinnitrimins.

Zur Darstellung dieses Körpers löste ich 0,583 gr Kali in Methylalkohol, gab 1,5 gr Nitrimin und 2,55 gr Sekundärbutyljodid $CH_3-CH_2-CHJ-CH_3$ hinzu und erhitzte das Gemisch bis es nicht mehr alkalisch reagierte. Hierauf goss ich in Salzwasser und ätherte aus. Auch hier hatte sich etwas Jod in Aether gelöst, das ebenfalls durch verdünntes Natron entfernt werden konnte. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein farbloses Öl von stechendem Geruch zurück, das nicht erstarrte.

Analyse;

0,129 gr Substanz gaben 0,282 gr CO_2 und 0,1156 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_2$
% C 59,7	60
% H 9,96	10

Ich begnügte mich nicht mit den homologen Aethern des Methylpinakolinnitrimins, sondern versuchte auch aromatische Radikale anstatt Natrium und Silber in Nitrimin einzuführen. So Ortho- und Paranitrobenzylchlorid, dann Benzylchlorid und zuletzt Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid.

Versuche zur Darstellung des Ortho- und Paranitrobenzyläthers des Pinakolinnitrimins.

I. Versuch mit Orthonitrobenzylchlorid.

0,48 gr Natrium löste ich in 20 gr absolutem Alkohol, gab hiezu 3 gr Nitrimin, 3,6 gr fein gepulvertes o-Nitrobenzylchlorid. Ich erhitzte auf dem Wasserbade bis die alkalische Reaktion nach etwa 3 Stunden verschwunden war, behandelte das Reaktionsprodukt weiter wie bei Butyläther angegeben und erhielt ein Öl und einen gelbweissen festen Körper. Durch Abpressen auf Thon gewann ich letzteren und krystallisierte ihn aus Alkohol unter Zugabe von etwas Wasser um; Schmelzpunkt 167°. In Alkohol und Eisessig ist er kalt schwer löslich, warm leichter, wird aber durch Wasser wieder gefällt. In Aether ist er kalt wie warm schwer löslich, hingegen sehr leicht in Aceton und Chloroform, leicht in Benzol, aber unlöslich in Ligroin und

Schwefelkohlenstoff. Da der Körper stickstofffrei und in ausserordentlich geringer Menge vorhanden war, wurde er nicht weiter untersucht.

Durch Ausäthern gewann ich aus dem Thon ein dickes dunkelrothes Öl, das schon wegen allzugeringer Menge nicht fraktioniert werden konnte.

Stickstoffbestimmung.

0,1905 gr Substanz gaben 14,1 ccm feuchten Stickstoff bei 16^0 und 752 mm.

Gefunden:	Berechnet für: Nitrobenzylnitrimin
% N 8,54	15,0

II. Versuch mit Paranitrobenzylchlorid.

Dieser Versuch wurde ebenso ausgeführt wie beim Orthokörper. Durch Eingiessen der Reaktionsmasse in Kochsalzlösung fiel der grösste Teil des Reaktionsproduktes aus und konnte durch Abfiltrieren gewonnen werden. Durch Ausäthern der alkoholisch wässrigen Lauge erhielt ich ein Öl und noch eine geringe Menge des festen Körpers: Trennung durch Absaugen und Abpressen. Den festen Körper krystallisierte ich aus Eisessig um. Schmelzpunkt 93^0. Er bildet gelbrote Krystalle, ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, leicht in Aceton und Chloroform, ebenso in heissem Eisessig löslich, wird aber durch Wasser und Aceton gefällt.

Stickstoffbestimmung.

a) Fester Körper:

0,1565 gr Substanz gaben 8,1 ccm feuchten Stickstoff bei 14^0 und 752 mm.

b) Öl:

0,1242 gr Substanz gaben 10,8 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 756 mm.

Gefunden a). b) Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3O_4$

% N 6,02 10,13% N 15.

Zur weiteren Untersuchung des Körpers lag keine Veranlassung vor. Die Einwirkung von o- und p-Nitrobenzylchlorid auf das Natriumsalz des Pinakolinnitrimins hat also zu keinen brauchbaren Ergebnissen geführt. Dieselben negativen Resultate erhielt ich, als ich die Versuche mit dem Benzylchlorid selbst wiederholte. Als ich die Versuche mit reinem Natriumpinakolinnitrimin und Aether machte, trat mit Benzylchlorid sowie o- und p-Nitrobenzylchlorid auch bei 12 stündigem Erhitzen keine Reaktion ein[1]). Dasselbe war der Fall, als ich an Stelle von Aether Benzol anwandte. Die Ausgangsprodukte konnten unverändert wiedergewonnen werden.

Um aus o- und p-Nitrobenzylchlorid womöglich einen reinen Aether zu erhalten, versuchte ich schliesslich die Darstellung mit dem Silbersalz des Pinakolinnitrimins.

Je 1 gr Silbersalz, suspendiert in 10 gr absolutem Aether, wurde versetzt mit:

I. 0,68 gr o-Nitrobenzylchlorid
II. 0,68 gr p- „
III. 0,502 gr Benzylchlorid.

Da durch längeres Stehen im Dunkeln keine Reaktion eintrat, so erhitzte ich einige Stunden auf

[1]) Die Versuche sollten daher später mit Kaliumsalz wiederholt werden.

dem Wasserbade mit Rückflusskühler ebenfalls unter Lichtabschluss.

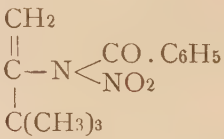
Die Prüfung, ob Reaktion eingetreten ist, geschieht durch Behandeln einer Probe des Silbersalzes mit concentrierter Salpetersäure, da durch die Reaktion gebildetes Chlorsilber in Salpetersäure unlöslich ist.

In der Aetherlösung trat aber auch bei langem Erhitzen keine Reaktion ein und beim Arbeiten in Benzollösung trat Reduktion ein d. h. es schied sich ein Silberspiegel aus. Durch Eindunsten des Filtrates konnten nur die unveränderten Ausgangsprodukte wieder zurückgewonnen werden, nämlich o- und p-Nitrobenzylchlorid und Benzylchlorid. Die beiden ersteren wies ich durch ihren Schmelzpunkt 49 und 71° leicht nach.

Benzoyl-, Acetyl- und Benzolsulfonsäurederivat des Pinakolinnitrimins.

Mit besserem Erfolge als die vorhin angegebenen Körper liessen sich ein Benzoyl-, ein Acetyl- und ein Benzolsulfonsäurekörper darstellen.

a) Benzoylkörper.



Zu 1 gr reinem Natriumsalz gab ich 0,846 gr Benzoylchlorid. Schon nach kurzer Zeit bildeten sich dicke gelb-weisse Dämpfe und unter Feuer-

erscheinung trat heftige Reaktion ein. Da die Reaktion so zu heftig verlief, setzte ich den Versuch nochmals mit Aether als Verdünnungsmittel an. Angewandt wurden die gleichen Mengen und dann auf dem Wasserbade am Rückflusskühler solange auf 50° erhitzt, bis eine Probe auf ein Uhrglas gebracht nicht mehr nach Benzoylchlorid roch. (12 Std.) Hierauf wurde vom gebildeten Kochsalz abfiltriert, mit Aether gut ausgewaschen und der Äther eingedunstet. Zurückblieb ein gelbes Öl, das selbst in einer Kältemischung nicht erstarrte.

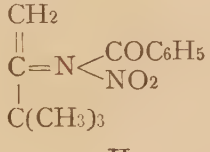
Stickstoffbestimmung.

0,188 gr Substanz gaben 18,2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 744 mm.

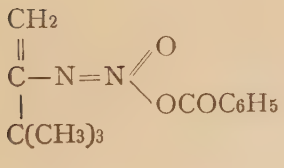
Gefunden:	Berechnet für Benzoylnitrimin
% N 10,94	$C_{13}H_{16}N_2O_3$
	11,29 % N.

Welche Konstitutionsformel diesem Benzoylkörper zuzuschreiben ist, dürfte sich nur schwer entscheiden lassen. Sowohl die im Stickstoff als auch die im Säurestoff acylierte Verbindung

I.



II.



würde bei der Spaltung mit Säure Benzoesäure liefern müssen. Bei der grossen Neigung zur Bildung von Verbindungen des ersten Typus darf man wohl annehmen, dass dem Körper die erste der beiden Formeln zukommt. Die verhältnismässig geringe Neigung von Acylresten an den Sauerstoff zu gehen, wenn ihnen andere Plätze offen stehen, ergibt sich ferner z. B. aus der Thatsache, dass aus Acetessigester und Essigsäureanhydrid selbst bei mehrstündigem Sieden, jedenfalls nur Spuren des Sauerstoffacetates, dagegen beträchtliche Mengen von Kohlenstoffacetat entstehen[1]).

Diese Annahme wird auch gestützt durch folgenden Versuch, der die Nichtexistenz des Sauerstoffacylderivates darzuthun scheint.

Ein Versuch mit Silbersalz angesetzt (1 gr Silbersalz 0,419 gr Benzoylchlorid und 4 gr Äther) gibt nach 10stündigem Stehen, als der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, als Endprodukt Benzoesäure.

Diese lässt sich nachweisen durch den Schmelzpunkt 121° durch die Löslichkeit in heissem Wasser und in Natronlauge.

b) Acetylkörper $C_8H_{14}N_2O_3$.

Zur Darstellung dieses Körpers benutzte ich 1,5 gr Natriumsalz, 4 gr Äther und 0,318 gr Acetylchlorid. Dies erhitzte ich 3 Stunden auf dem

---

[1]) v. Pechmann An. 278. 223.

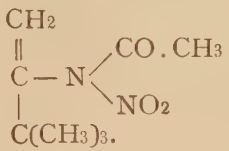
Wasserbade bei 50° bis eine Probe nicht mehr nach Acetylchlorid roch und dunstete dann die filtrierte Ätherlösung ein.

Der Acetylkörper ist ein nicht erstarrendes flüchtiges gelbes Öl.

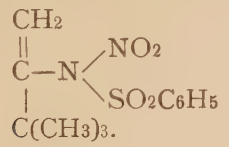
0,0893 gr Substanz gaben 11 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm.

Gefunden	Ber. für $C_8H_{14}N_2O_3$
% N 14,84	15,0

Die Konstitutionsformel dieses Acylkörpers ist wahrscheinlich aus den beim Benzoylkörper angegebenen Gründen die des Stickstoffäthers, also



c) Benzolsulfonsäurederivat.



0,7 gr (1½ Moleküle) Natriumpinakolinnitrimin 0,5 gr (1 Molekül) Benzolsulfochlorid und 4 gr absoluter Äther wurden 6 Stunden im Wasserbade zum Sieden des Äthers erhitzt; hierauf wurde filtriert, der Rückstand mit Aether nachgewaschen und die Ätherlösung verdunstet. Zurück blieb ein gelbrotes Öl, aus dem sich bei langem Stehen ganz geringe Mengen von Krystallen ausschieden, die aber

nicht weiter gereinigt werden konnten. Eine Stickstoffbestimmung des Öles zeigte, dass sich in der That das Benzolsulfonsäurederivat des Nitrimins gebildet hatte.

0,092 gr Substanz gaben 8 ccm Stickstoff bei 17^0 und 753 mm.

Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_4S$
% N 10,07	9,86.

Inhaltsangabe.

I. Theoretischer Teil 1

II. Experimenteller Teil 23

A. Darstellung von Pinakolin 23

$CH_3 . CO . C(CH_3)_3$

B. Pinakolinoxim 25

$$CH_3—\overset{\overset{N—OH}{\|}}{C}—C(CH_3)_3$$

Derivate:

1. Phenylisocyanatkörper 26

2. Beckmann'sches Umlagerungsprodukt des Pinakolinoxims 27

3. Acethylpinakolinoxim 35

C. Pinakolinnitrimin 38

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = N . NO_2 \\ | \\ C(CH_3)_3 \end{array}$$

1. Oxydationsversuche mit CrO_3 . . . 40

2. Reductionsversuche:

α) mit $Zn + CH_3 . COOH$ 43

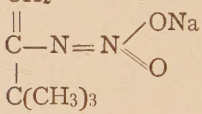
β) mit amalgam. Aluminium . . . 45

3. Einwirkung von

α) Methylalkoholischem Kali . . . 46
β) Methylalkoholischem Natron . . . 46
γ) conc. Salzsäure 46
δ) conc. Schwefelsäure 47

4. Salze des Nitrimins:

a) Natriumsalz 53

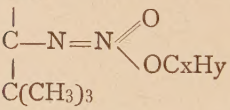


b) Kaliumsalz 54
c) Silbersalz 55

5. Aether des Nitrimins:

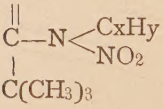
a) aliphatische

α) Sauerstoffäther



1. Methyläther 59

β. Stickstoffäther 59

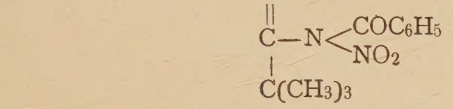


1. Methyläther 59
2. Aethyläther 69
3. Isopropyläther 70
4. Normalbutyläther 71
5. Sekundäre Butyläther 72

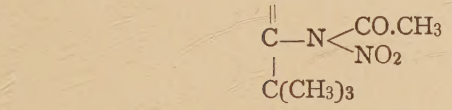
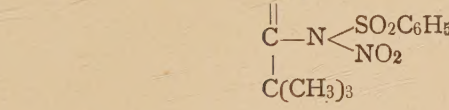
b) aromatische:

1. o- und p-Nitrobenzylaether des Pinakolinnitrimins 73

a) Benzoylderivat 76



b) Acethylderivat 78



c) Benzolsulfonsäurederivat . . 79